THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

par

Somashekhar MUNAVALLI

1re THÈSE

SYNTHÈSE EN SÉRIE INDANIQUE

2e THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 8 janvier 1963 devant la Commission d'examen:

MM. R. LOMBARD ..... PRESIDENT
G. OURISSON } MEMBRES DU JURY
J. LEVISALLES }

THESES PRESENTEES

à la Faculté des Sciences de l'Université
de Strasbourg pour obtenir le titre

de

Docteur de l'Université

par

Somashekhar MUNAVALLI

=========

Première thèse :

SYNTHESE EN SERIE INDANIQUE

Deuxième thèse :

Proposition donnée par la Faculté

Soutenues le 8 Janvier 1963 devant la Commission
d'examen :

MM. R. Lombard — Président
G. Ourisson, J. Levisalles — Membres du Jury

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

Doyen : Professeur G.MILLOT

Doyens honoraires : A.DANJON, A.KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE.

Professeurs honoraires : Ed.BAUER, P.de BEAUCHAMP, L.BOUNOURE, H.CARTAN, G.CERF, Cl.CHABAUTY, A.CHRETIEN, A.DANJON, J.DENY, Ch.EHRESMANN, G.FOEX, M.FRECHET, H.GAULT, L.HACKSPILL, A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P.L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, H.OLLIVIER, G.RIBAUD, E.TERROINE, R.THIRY, H.VILLAT, Et.WOLFF.

Professeurs :

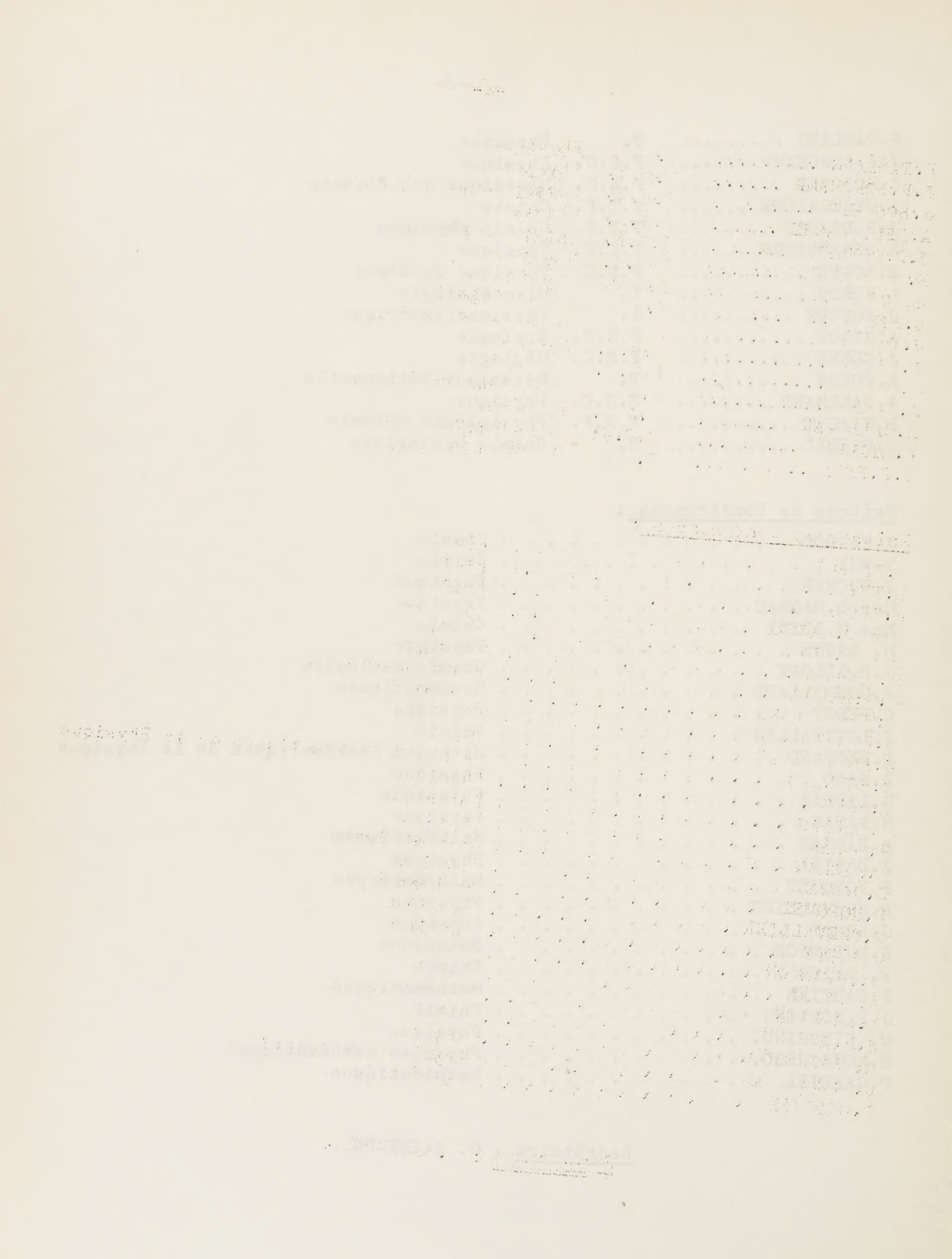
H.WEISS	T.	Physicochimie des Hydrocarbures
G. HUGEL	T.	Chimie du Pétrole
H.J.MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A.ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H.FORESTIER	T.	Chimie générale
J.ROTHE	T.	Physique du Globe
P.LACROUTE	T.	Astronomie
J.H.VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
L.BOISSELET	T.	Chimie analytique du Pétrole
A.MAILLARD	T.T.P.	Chimie
S.GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L.SACKMANN	T.T.P.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie minérale et Chimie physique
R.LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle PEREY M.	T.	Chimie nucléaire
Ph.PLUVINAGE	T.	Physique expérimentale
S.GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY	T.	Biologie générale
H.BENOIT	T.	Physique générale
J.L.KOSZUL	T.	Topologie
P.CUER	T.	Physique générale et Physique corpusculaire
G.MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H.SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R.ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle GILLET S.	T.T.P.	Paléontologie
Mle GAGNIEU A.	T.T.P.	Botanique
R.THOM	T.	Analyse supérieure
S.NIKITINE	T.	Physique générale
F.STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B.WURTZ	P.S.C.	Chimie biologique
J.BRENET	T.T.P.	Chimie physique
G.OURISSON	T.T.P.	Chimie
Fr.STEPHAN	P.S.C.	Zoologie
Cl.LEVI	T.T.P.	Biologie générale
A.COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R.CERF	T.T.P.	Physique
M.BERGER	T.T.P.	Mathématiques
J.FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques

P.TAGLANG	T.	Physique
J.P.LONCHAMP	P.S.C.	Physique
J.BOSCHER	P.S.C.	Mécanique des Fluides
A.DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B.DONNET	T.T.P.	Chimie physique
R.ARMBRUSTER	P.S.C.	Physique
A.ROCHE	P.S.C.	Physique du Globe
L.HIRTH	T.	Microbiologie
J.YOCCOZ	T.	Physique théorique
A.SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J.COGNE	P.S.C.	Géologie
A.FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN	P.S.C.	Physique
P.MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P.EBEL	T.	Chimie biologique

Maîtres de Conférences :

J.PARROD	Chimie
R.WEY	Chimie
J.WUCHER	Physique
Mme D.MAGNAC	Physique
Mme M.BRINI	Chimie
M. DAUNE	Physique
J.P.ADLOFF	Chimie nucléaire
J.GREMILLARD	Mathématiques
G.PERNY	Physique
J.LEVISALLES	Chimie
D.BERNARD	Méthodes Mathématiques de la Physique
R.BARO	Physique
G.LAPRAZ	Potanique
H.DANAN	Physique
M.ZISMAN	Mathématiques
E.DANIEL	Physique
F.NORGUET	Mathématiques
P.CHEVALLIER	Physique
J.LERAY	Physique
H.DURANTON	Botanique
R. WEISS	Chimie
P.CARTIER	Mathématiques
J.P.SCHWING	Chimie
M. SIESKIND.	Physique
G.MONSONEGO.	Physique mathématique
P.GABRIEL	Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE.



A mes parents

.....for shaping my life.

A Monsieur et Madame G. Ourisson

.....for showing what real
life can be.

A Malati

.....for sharing my life.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552711_0025

Ce travail a été fait au laboratoire du Professeur G.OURISSON pendant les années 1960-1962.

C'est au Professeur OURISSON que je dois le sujet du travail exposé dans cette thèse. Il en a suivi le développement avec le plus grand intérêt en me guidant par ses conseils éclairés et son soutien sans cesse renouvelé.

Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à exprimer mes remerciements

- à Monsieur le Professeur R. Lombard, qui a bien voulu juger cette thèse, ainsi qu'à Monsieur le Professeur J. Levisalles avec qui j'ai eu, d'autre part, des discussions nombreuses et fructueuses.

- à Mesdemoiselles H. Hermann, L. Ohnimus et A.M. Henry qui se sont chargées d'une partie des mesures spectrales, ainsi qu'à Monsieur F. Hemmert pour la prise des spectres de R.M.N.

- à tous mes camarades de laboratoire pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée.

- à la direction de N.V. Organon pour l'aide financière (Janvier 1960 à Octobre 1960).

Je dois enfin remercier le Centre National de la Recherche Scientifique. L'aide matérielle dont il m'a fait bénéficier a rendu possible la poursuite de ce travail.

INTRODUCTION

Le longifolène (A) est un sesquiterpène tricyclique que l'on rencontre dans les oléo-résines du Pinus longifolia. Une première étude de ce produit a été entreprise par Simonsen et ses collaborateurs (1, 2).

Bien que les réactions chimiques de ce sesquiterpène aient été étudiées en détail par ce groupe anglais, il fallait d'autres preuves pour pouvoir donner une structure rigoureuse et définitive au longifolène. Ourisson et ses collaborateurs proposèrent une nouvelle structure pour le longifolène, basée sur un travail de dégradation, sur des résultats de spectroscopie infrarouge et Raman (3, 4) et sur des études indépendantes de radio-cristallographie du chlorhydrate et du bromhydrate de longifolène (5). Il faut remarquer que ces produits sont le résultat d'une transposition de Wagner-Meerwein. Pourtant, il manquait toujours une preuve chimique de la structure du longifolène qui aurait définitivement réglé cette question.

Comme la déshydrogénation sélénieuse de l'acide α-longiforique (B) donne le dimétyl-4,8 azulène (6) , nous avons décidé d'entreprendre la déshydrogénation des dérivés bicycliques du longifolène. A notre grand étonnement, l'acide α-longiforique (B), l'acide β-longiforique (C) et le mono-acide (D) obtenus par le traitement de la longicamphénylone par l'amidure de sodium donnent par déshydrogénation avec le palladium sur charbon à 320 - 340° le même hydrocarbure avec un rendement inattendu d'environ 55 à 60%. Une chromatographie en phase gazeuse a prouvé qu'il s'agissait bien d'un hydrocarbure unique et homogène.

Une étude dégradative du longifolène a été entreprise parallèlement à ces déshydrogénations. Nous avons ainsi préparé la triméthyl-4, 8,8 décahydro azulénone-1 (E) par la série de réactions suivantes(schéma page 2 bis).

Entre temps, une synthèse totale du longifolène était publiée (7), ce qui nous a fait abandonner notre travail de dégradation pour nous consacrer uniquement à l'identification de l'hydrocarbure obtenu par déshydrogénation des dérivés bicycliques du longifolène.

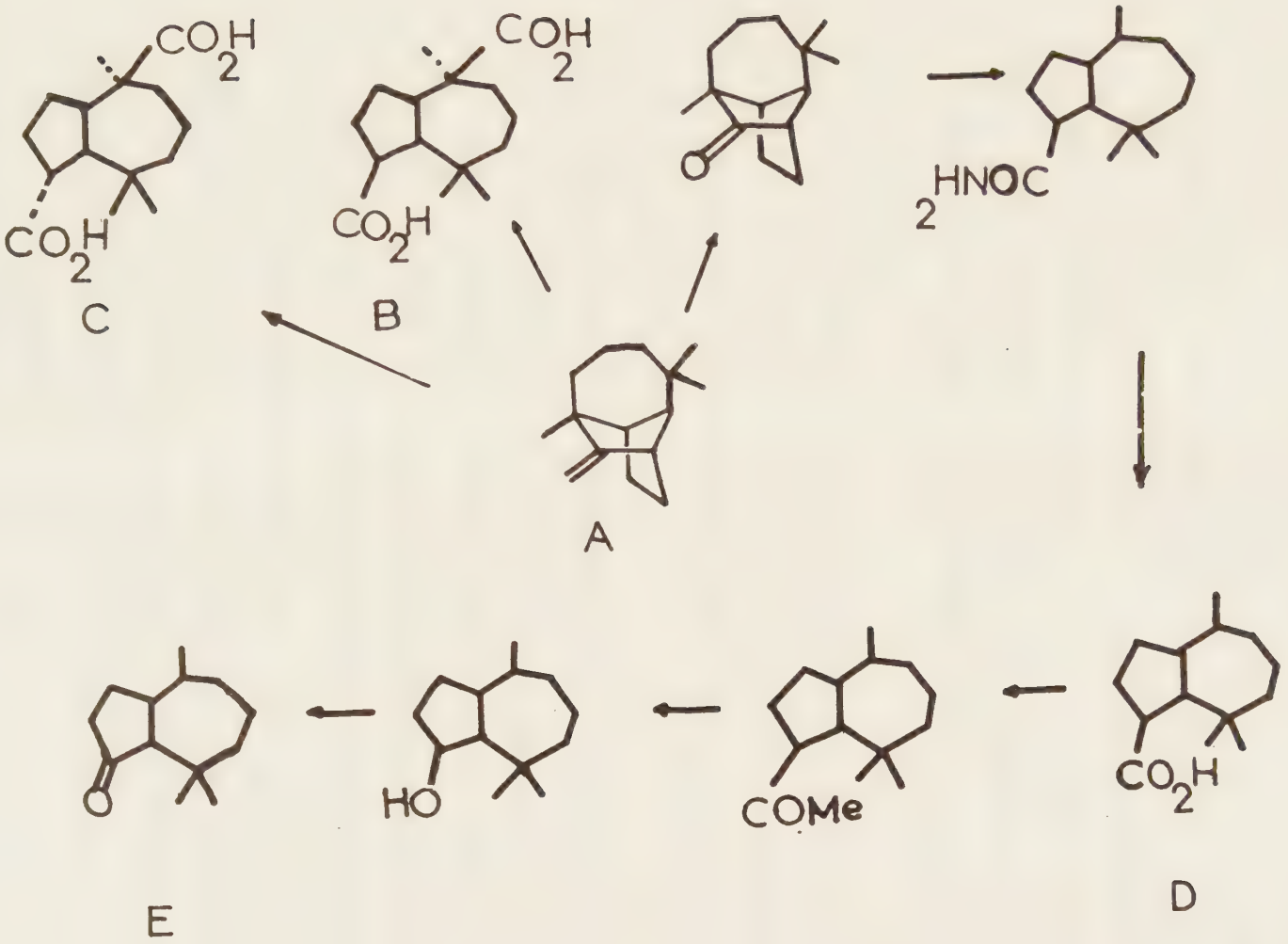
L'examen des spectres I.R., U.V. et R.M.N. de cet hydrocarbure a montré qu'il semble être un dérivé indanique portant les groupements méthyle et isopropyle. Les résultats des microhydrogénation ont montré qu'il y a trois doubles liaisons dans la molécule. L'analyse et la détermination de la masse moléculaire par spectrographie de masse sont en accord avec cette interprétation. On a été ainsi amené à faire la synthèse de tous les dérivés correspondant à cette hypothèse mais malheureusement aucun des hydrocarbures synthétisés n'a pu être identifié comme étant le composé de déshydrogénation. Cette thèse est donc uniquement consacrée aux préparations de dérivés indaniques divers.

Nous allons maintenant exposer les méthodes générales de synthèse de dérivés indaniques.

Méthodes Générales de synthèse des Dérivés Indaniques

Les méthodes générales de synthèse décrites sont les suivantes.

1) Passage d'un mélange d'acétylène et d'hydrogène ou de méthane dans un tube de porcelaine porté à 650 - 900°.


CO2H
CO2H
C
CO2H
CO2H
B
A
2HNOC
HO
COMe
CO2H
E
D

2) Distillation de l'acide γ-céto-sebacinique
($HO_2C\ (CH_2)_3\ CO(CH_2)_3CO_2H$) avec l'anhydride acétique.

3) Il existe différentes méthodes pour obtenir des dérivés perhydro-indaniques à partir de dérivés cyclopentaniques ou cyclohexaniques. On peut transformer ensuite ces dérivés perhydroindaniques en indaniques par déshydrogénation avec le palladium sur charbon.

4) Voivi la méthode la plus commode de préparation de ces dérivés, nous avons utilisé cette méthode pour faire les synthèses de dérivés indaniques.

   (a) Par cyclisation : Par cyclisation des acides β-phénylpropioniques substitués soit par le chlorure d'aluminium, soit par l'acide polyphosphorique, soit par l'acide fluorhydrique ou sulfurique.

   (b) Par Pyrolyse : Par pyrolyse des diacides (ou par condensation des esters d'après la méthode de Dickmann).

5) On peut préparer les dérivés indaniques par cette méthode à partir de dérivés naphtaléniques, azuléniques, quinoléniques et isoquinoléniques, mais l'application de cette méthode est limitée.

Dans l'exposé suivant nous considérons successivement

Chapitre I - Synthèse de dérivés indaniques portant les groupements méthyle et isopropyle sur le noyau aromatique.

Chapitre II - Synthèse de dérivés indaniques portant le groupement isopropyle sur le noyau alicyclique.

Chapitre III - Synthèse d'autres dérivés indaniques

Chapitre IV - Quelques remarques générales sur les propriétés spectroscopiques des produits préparés.

CHAPITRE I

Dans la partie théorique de cet exposé nous traiterons les préparations des différents dérivés indaniques portant les groupements méthyle et isopropyle sur le noyau aromatique. Les préparations sont schématisées sur les figures I, II, III, IV , V et VI.

Schéma I.

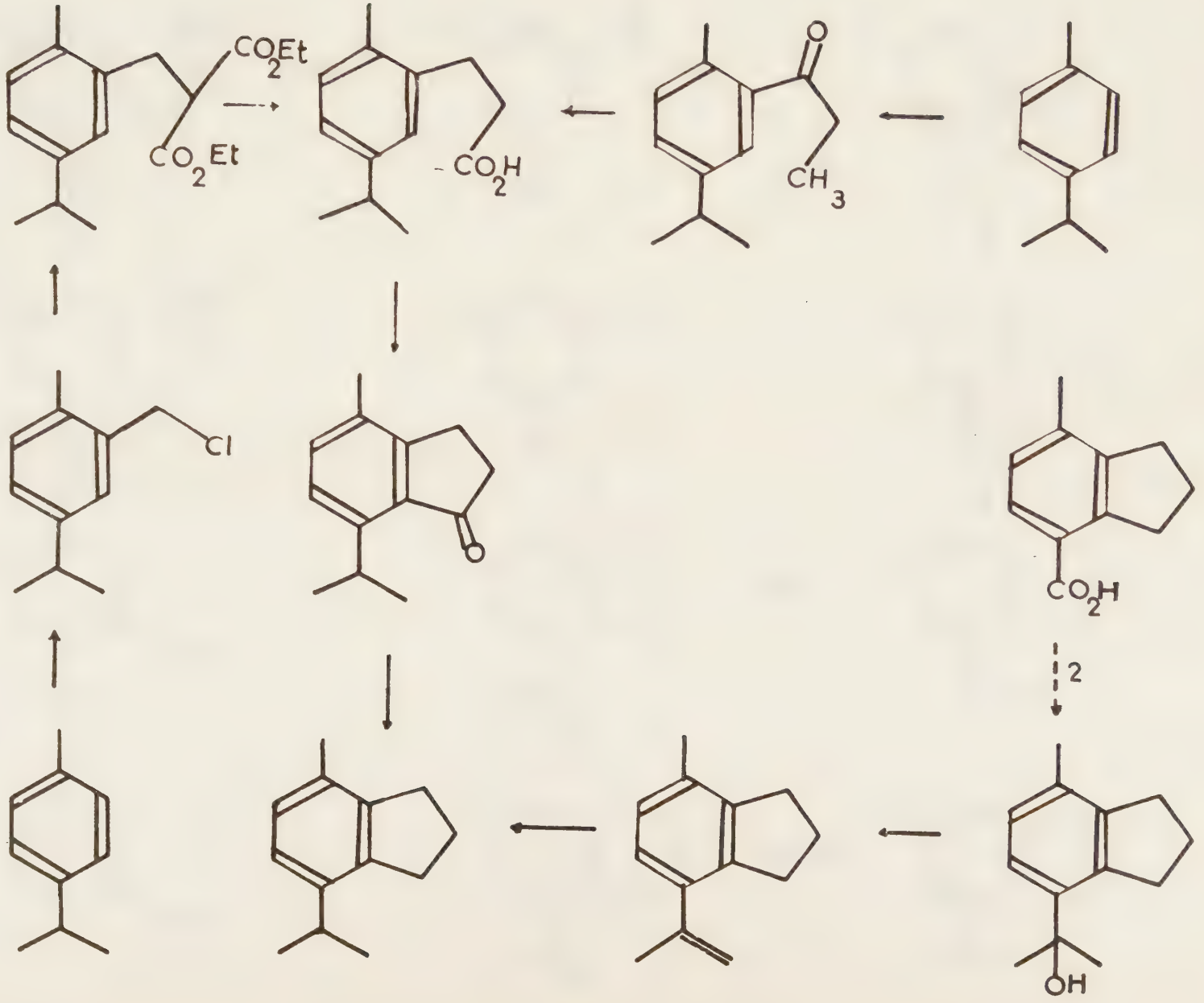
L'isopropyl-4 méthyl-7 indane a été préparé par deux méthode différentes. Cet hydrocarbure nous semblait le produit de déshydrogénation le plus probable.

L'isopropyl-7-méthyl-4 indanone a été préparée par cyclisation de l'acide α-(p-cymyl)-propionique avec l'acide polyphosphorique l'acide propionique substitué a été préparé par deux méthodes. La première méthode est celle de Whittleston (8), la deuxième consiste à préparer cet acide par la réaction de Willgerodt modifiée d'après Kindler. Claus a essayé de faire cette réaction suivant les indications de Willgerodt, mais il a obtenu seulement le produit de réduction, c'est-à-dire le propyl-2 isopropyl-4 toluène (9). La réduction de l'indanone substituée par l'amalgame de zinc a fourni l'hydrocarbure cherché. Cet hydrocarbure a été aussi préparé à partir de l'acide méthylhydrindène-7 carboxylique-4 par la suite de réactions indiquées dans le schéma I. Les spectres I.R. de l'hydrocarbure synthétique et du produit de déshydrogénation sont nettement différents.

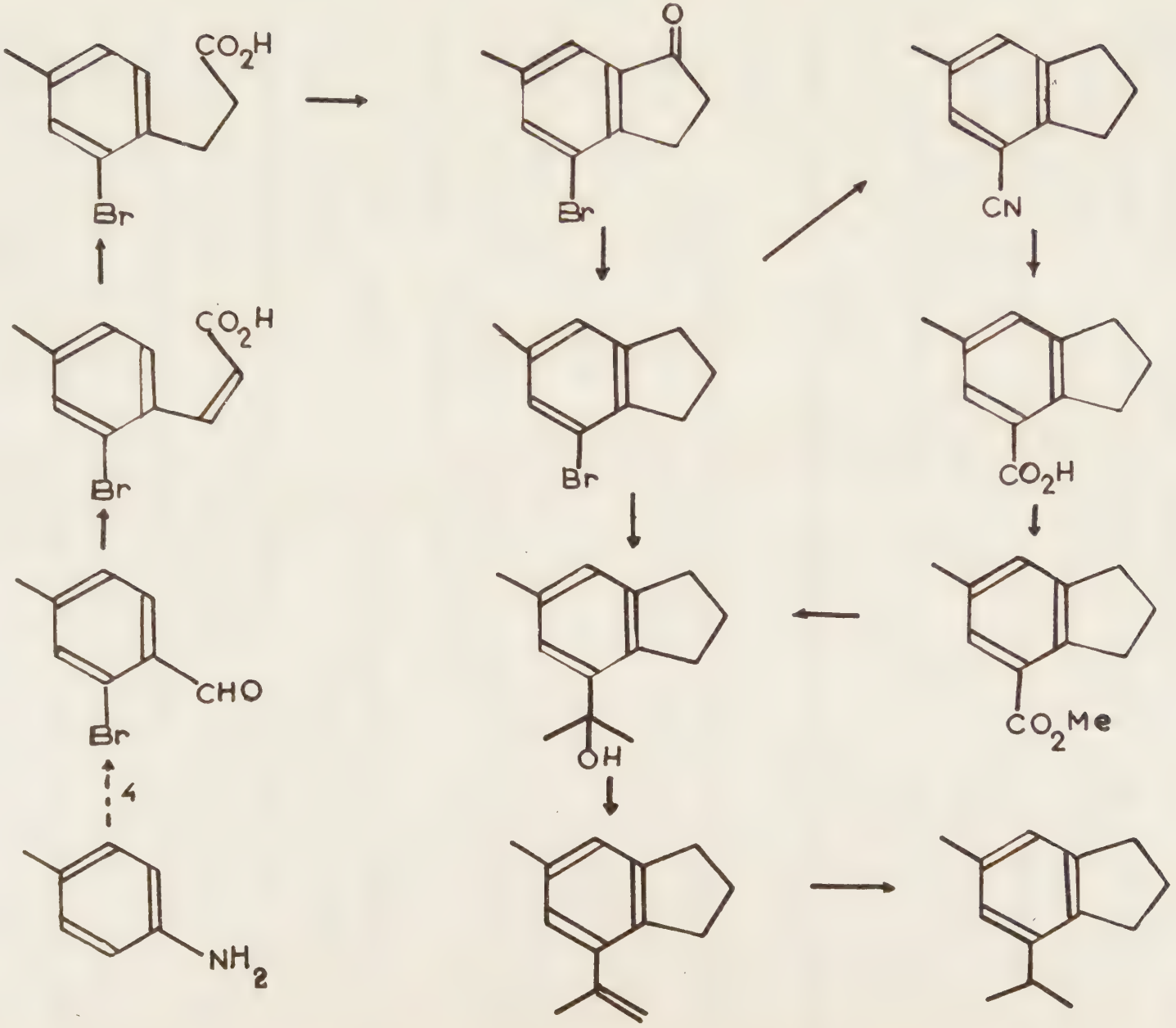
Schéma II.

Ce schéma montre la suite de réactions effectuées pour préparer l'isopropyl-4 méthyl-6 indane. Il est malaisé d'introduire un groupement isopropyle sur le noyau aromatique de dérivés indaniques.

SCHEMA I



SCHEMA II



On peut résoudre ce problème, soit par la préparation de dérivés contenant les groupements méthyle, isopropyle et aldéhyde sur le noyau aromatique avant l'élaboration de noyaux alicycliques, soit par la préparation de dérivés contenant les groupements méthyle et aldéhyde ainsi qu'un groupement transformable en groupement isopropyle. La préparation de dérivés de la première catégorie est rendue difficile par le fait que le groupement isopropyle est sensible et difficile à introduire, on obtient souvent un mélange de produits. Pour cette raison, nous nous sommes tournés vers la deuxième méthode, bien qu'elle nécessite plusieurs étapes.

Les groupements qu'on peut transformer en groupement isopropyle sont des halogènes (ou des groupements carboxyles).

On a été ainsi amené à préparer le bromo-2 méthyl-4 benzaldéhyde. Cet aldéhyde (de même que les autres mentionnés dans le présent travail) a été préparé à partir du dérivé de l'aniline correspondant suivant les indications de Beech (10).

On a préparé l'acide cinnamique substitué par chauffage d'un mélange d'aldéhyde, d'acide malonique et de pyridine au bain-marie pendant quelques heures. L'acide cinnamique obtenu a été réduit par l'amalgame de sodium pour donner l'acide hydrocinnamique. Cet acide a été cyclisé par l'acide polyphosphorique par chauffage au bain-marie; on isole la cétone par extraction à l'éther. La bromo-4 méthyl-6 indanone ainsi obtenue a été réduite par l'amalgame de zinc. Pendant cette réduction il y a élimination de brome. On a mentionné des cas analogues (11).

Le bromométhyl indane a été transformé en cyanométhylindane

par chauffage d'un mélange de l'indane halogéné, de cyanure de cuivre et de pyridine à 200° sous azote pendant 24 heures. Le rendement est souvent faible. Ce dérivé cyano est hydrolysé par chauffage avec un mélange de soude et d'éthylène glycol. Le carbinol est préparé à partir de l'ester méthylique de l'acide précédent et déshydraté par traitement avec $POCl_3$ et pyridine. L'hydrogénation catalytique de ce dérivé donne le méthyl isopropyl indane correspondant.

Schéma III.

Ce schéma montre les préparations de trois méthylisopropyl-indanes différemment substitués. L'isopropyl-5 méthyl-4 indane et l'isopropyl-5 méthyl-6 indane ont été préparés par deux voies indépendantes. On a préparé l'acide isopropyl-4 méthyl-3 hydrocinnamique à partir de l'isopropyl-4 méthyl-3 benzaldéhyde. La cyclisation de cet acide a fourni les deux cétones attendues : l'isopropyl-6 méthyl-7 indanone et l'isopropyl-6 méthyl-5 indanone avec des rendements sensiblement égaux. Les cétones séparées par chromatographie sur alumine sont ensuite réduites en hydrocarbures indaniques par la méthode de Clemmenson.

On a préparé l'isopropyl-3 méthyl-4 benzaldéhyde à partir du p-nitrotoluène. Le schéma III montre les différentes réactions effectuées. L'acide isopropyl-3 méthyl-4 hydrocinnamique a été préparé comme les dérivés analogues. La cyclisation de cet acide a donné les deux cétones possibles, l'isopropyl-7 méthyl-6 indanone et l'isopropyl-5 méthyl-6 indanone. La dernière cétone donne par la réduction de Clemmensen le même hydrocarbure que celui obtenu à partir de l'isopropyl-6 méthyl-5 indanone. Les spectres I.R. des produits obtenus par les deux voies différentes sont identiques.

S C H E M A III

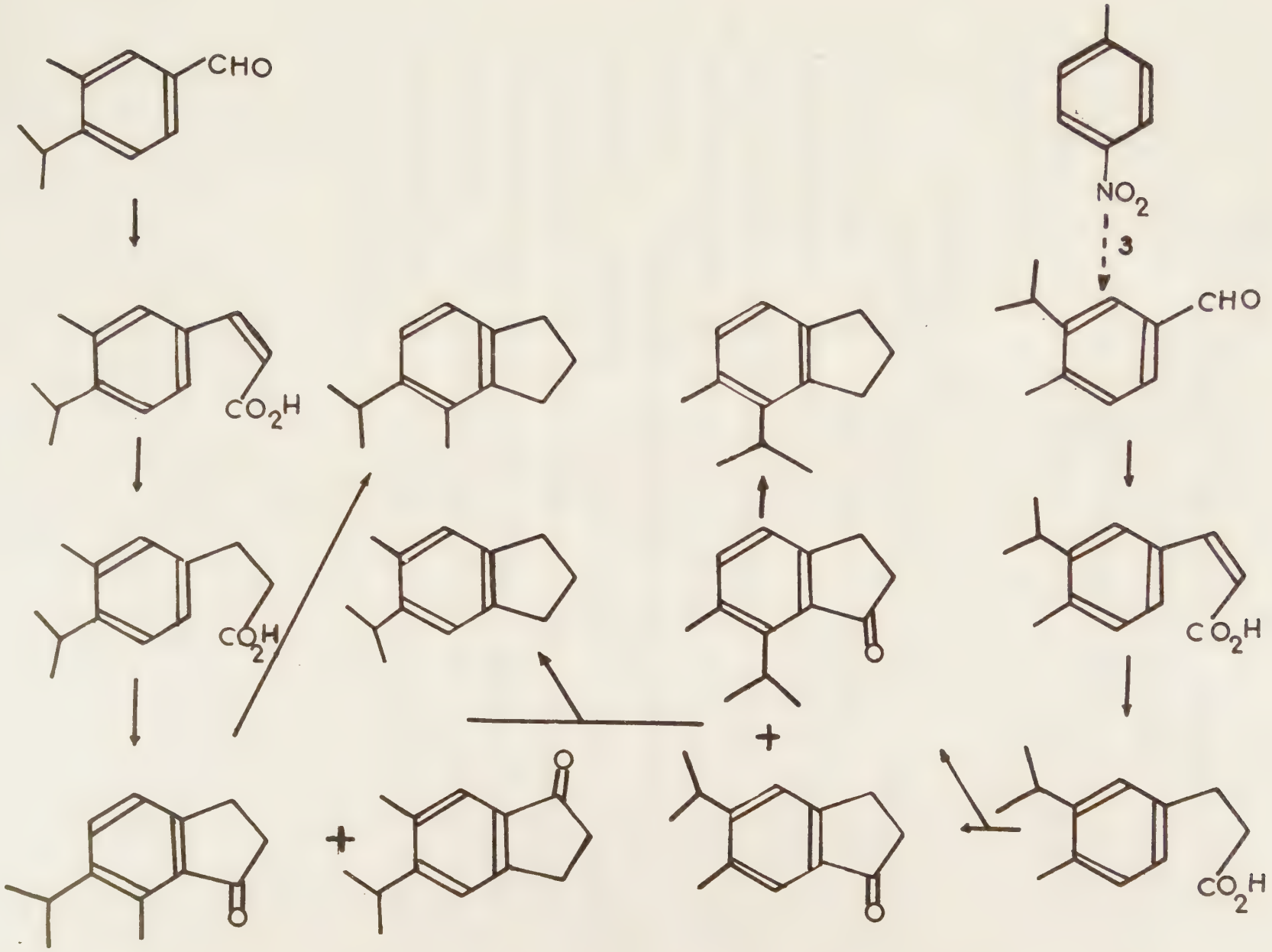


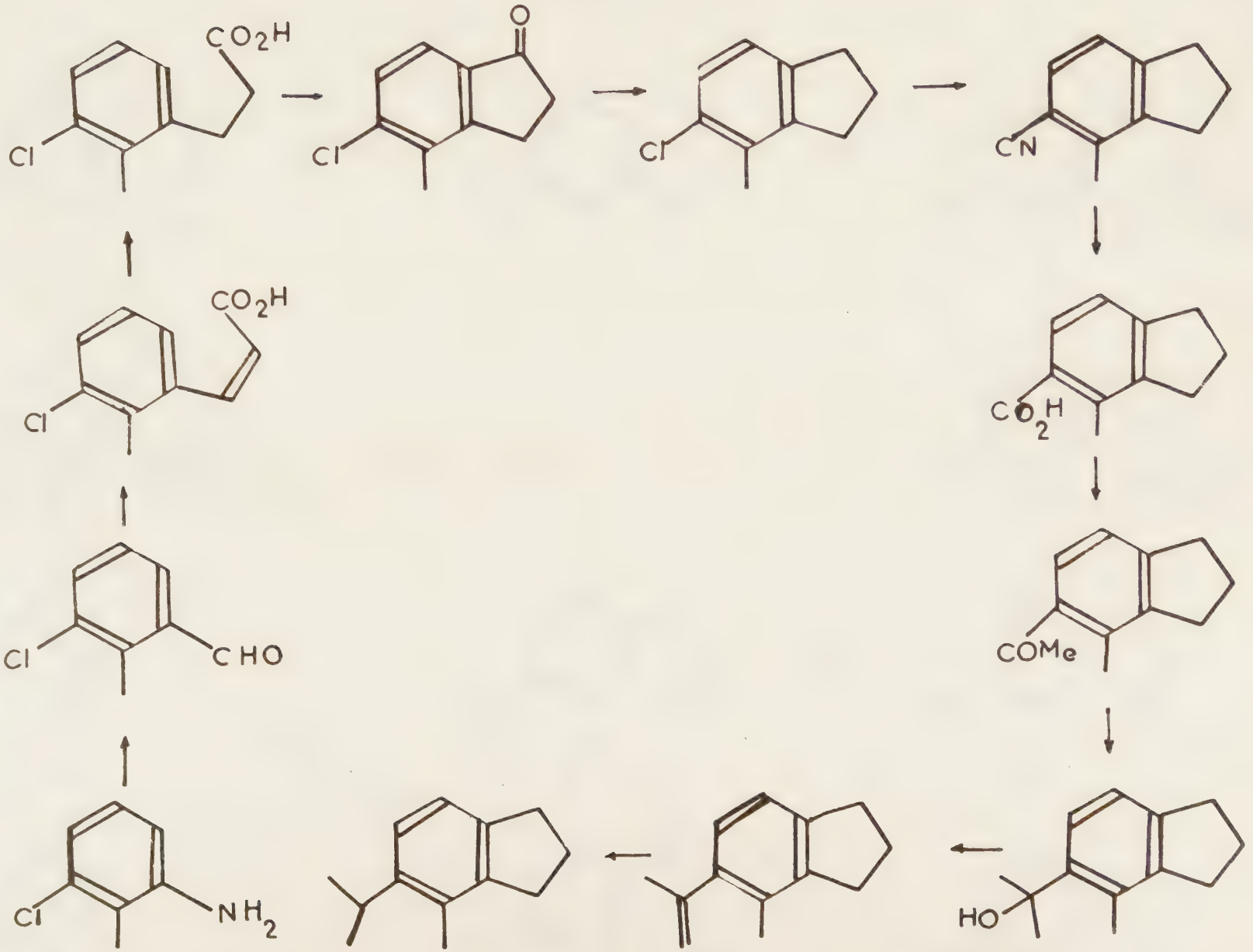
Schéma IV.

Ce schéma montre la synthèse de l'isopropyl-5 méthyl-4 indane. Les suites de réactions sont presque les mêmes que celles qu'on a utilisées dans le cas de l'isopropyl-4 méthyl-6 indane. Les spectres I.R. de ce dérivé préparé par les deux voies différentes sont identiques.

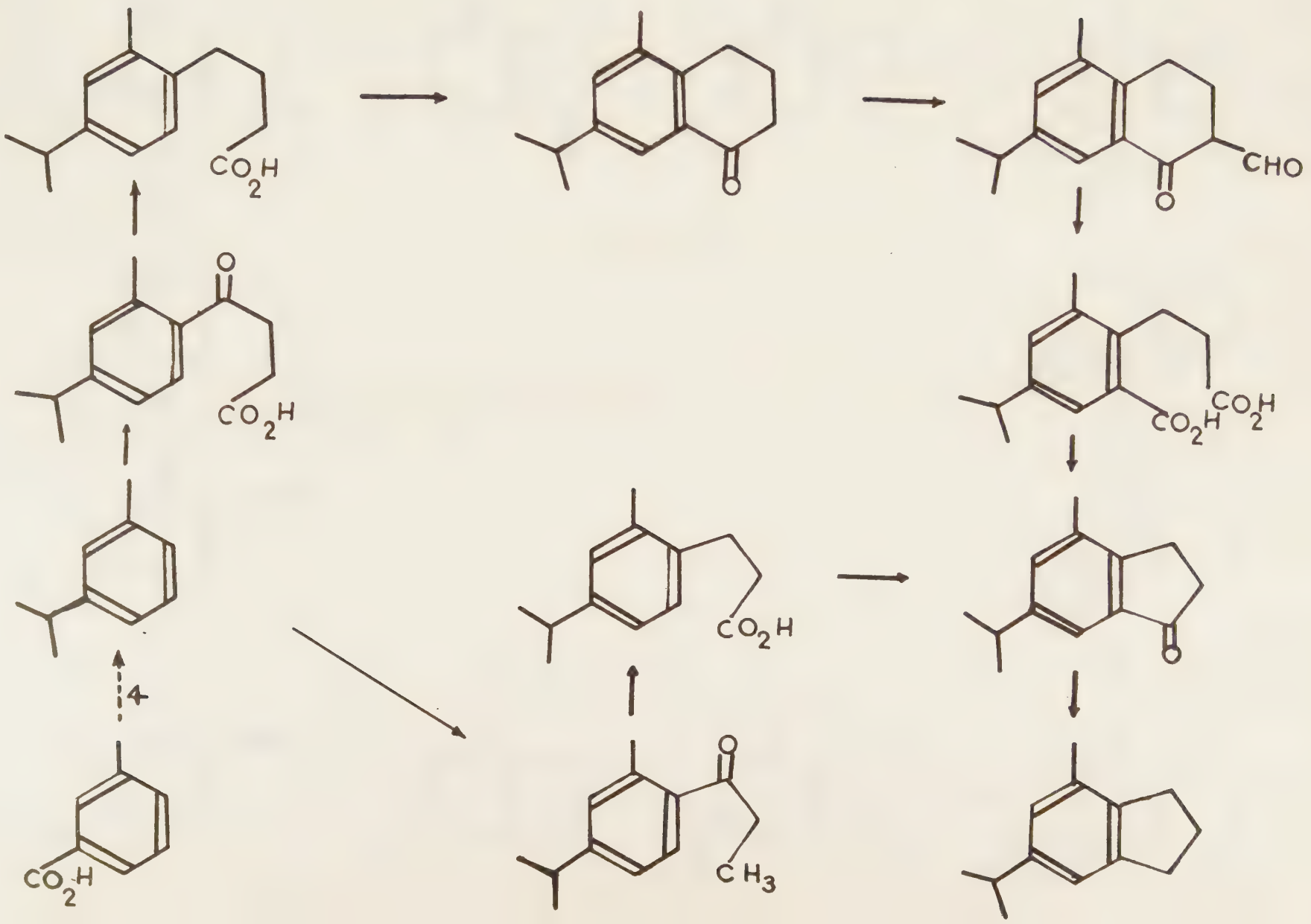
Schémas V et VI.

La préparation de l'isopropyl-5 méthyl-7 indane est décrite dans les schémas V et VI. On a préparé le m-cymène à partir de l'acide m-méthyl benzoique (12). On effectue la succinylation de cet hydrocarbure en présence de chlorure d'aluminium et l'acide [illegible]-aroylpropionique ainsi obtenu est réduit par l'amalgame de zinc. La cyclisation de l'acide [illegible]-phénylbutyrique substitué avec l'acide polyphosphorique a fourni l'[illegible]-tétralone. On prépare ensuite le dérivé hydroxyméthylène de la cétone précédente, qu'on oxyde par l'eau oxygénée pour obtenir le diacide. L'anhydride du diacide donne par pyrolyse de l'indanone; cette dernière est réduite par l'amalgame de zinc. Le spectre I.R. de l'hydrocarbure ainsi obtenu est identique à celui du produit préparé suivant le schéma VI.

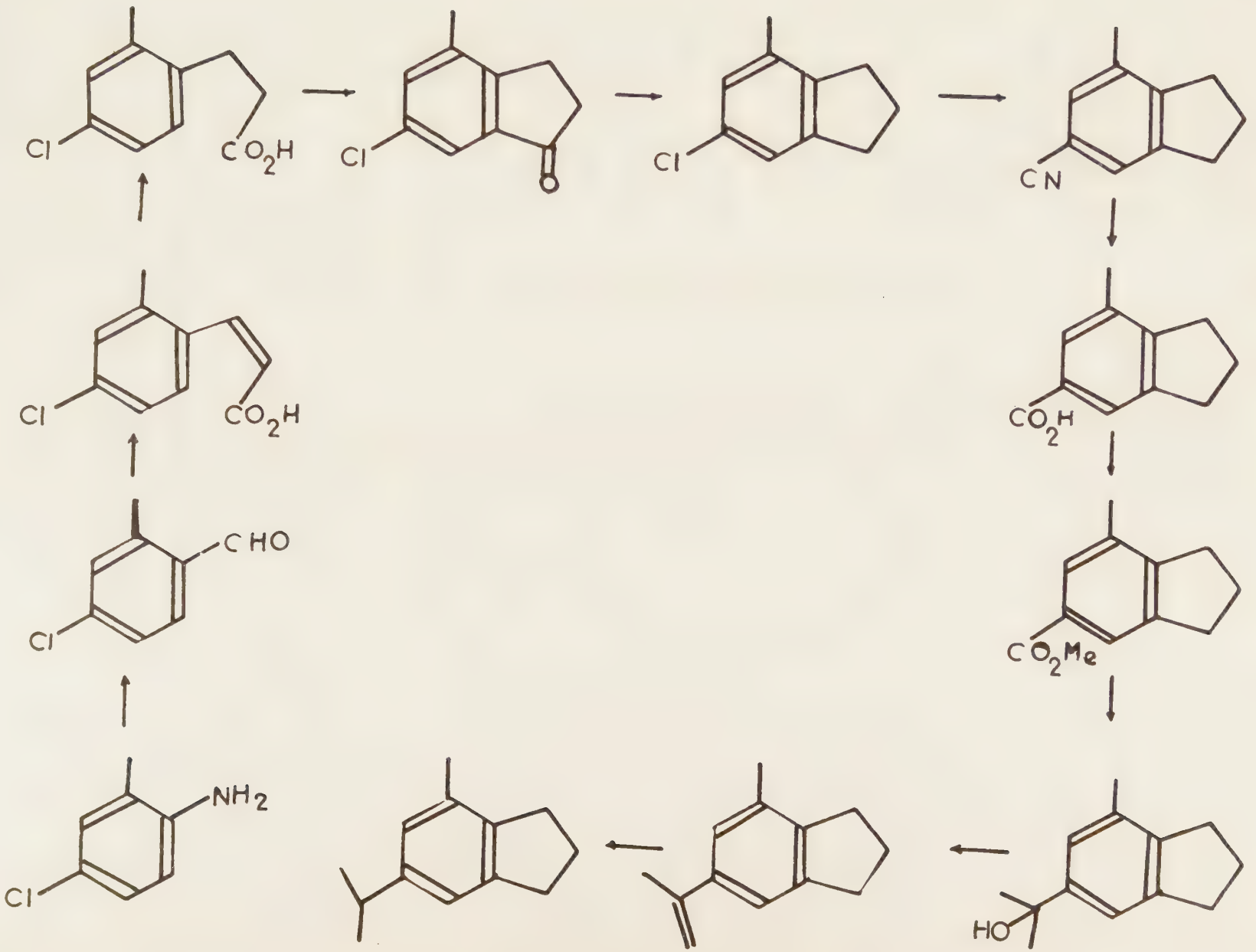
S C H E M A IV



S C H E M A V



S C H E M A VI



CHAPITRE II

Dans ce chapitre nous discuterons les préparations de dérivés indaniques portant le groupement isopropyle sur le noyau alicyclique.

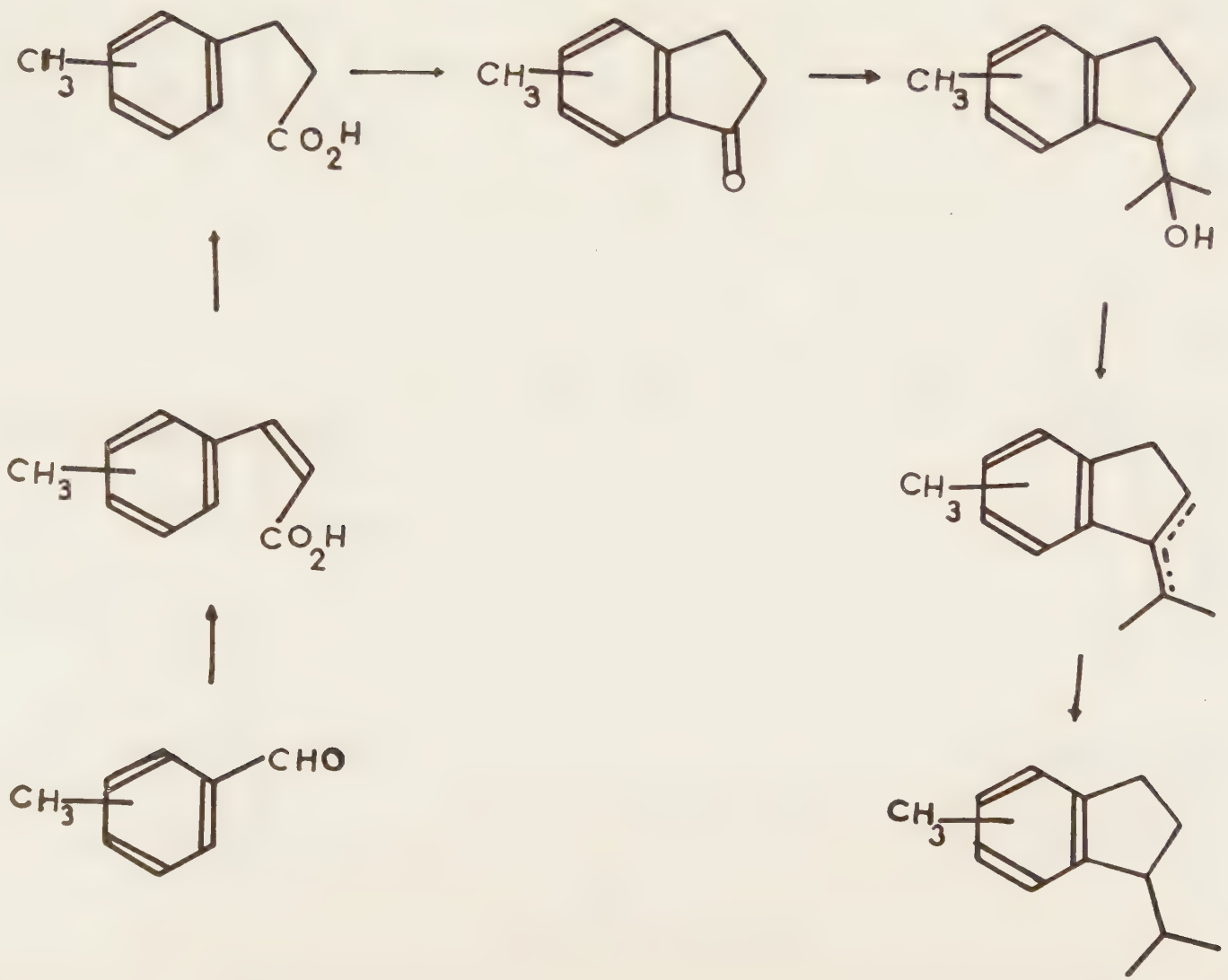
Schéma VII et VIII.

Les préparations de l'isopropyl-1 méthyl-4, de l'isopropyl-1 méthyl-5 et de l'isopropyl-1 méthyl-6 indanes sont décrites dans les schémas VII et VIII. Les produits de départ sont les méthylindanones décrites dans la littérature (13,14). On a préparé les carbinols de ces cétones par traitement avec l'iodure d'isopropylmagnésium dans l'éther anhydre. Le carbinol ainsi obtenu a été déshydraté, soit par chromatographie sur alumine, soit par le traitement d'une solution du carbinol dans la pyridine avec l'oxychlorure de phosphore et le mélange des hydrocarbures ainsi obtenus a été hydrogéné catalytiquement pour fournir les dérivés méthylisopropylindanes. L'isopropyl-2 méthyl-4 indane a été fourni par Mr.le Professeur Herz.

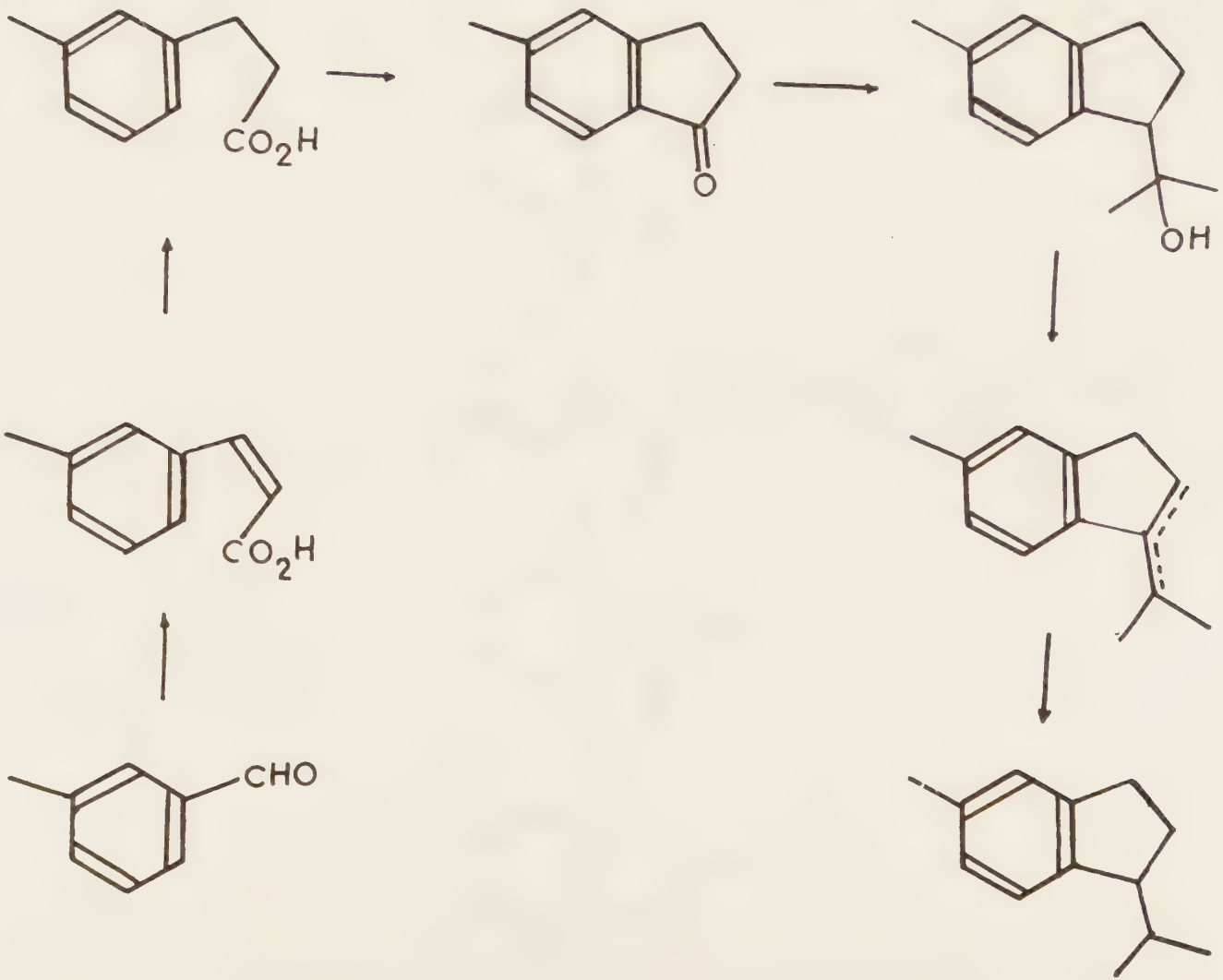
Schéma IX.

L'isopropyl-2 méthyl-5 indane a été préparé par chauffage à reflux d'un mélange de méthyl-6 indanone, d'acétone et de soude (5%) au bain-marie pendant une demi-heure et séparé par chromatographie sur alumine. L'hydrogénation catalytique suivie d'une réduction de Clemmensen a fourni l'hydrocarbure cherché.

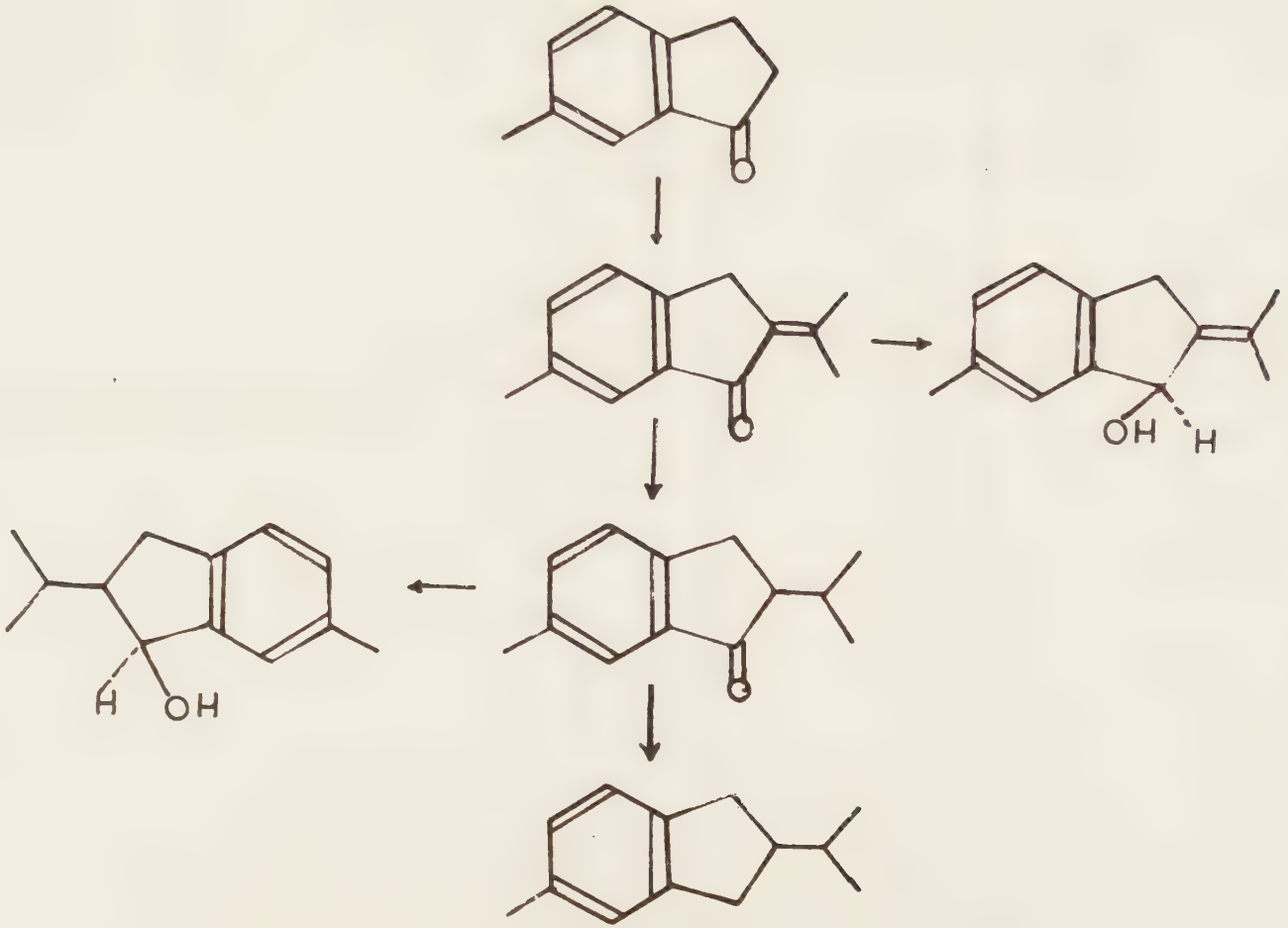
S C H E M A VII



S C H E M A VIII



S C H E M A IX



Chapitre III

Avec l'intention d'examiner et de comparer les spectres I.R., U.V. et R.M.N. on a préparé les diméthyl-4,5 et-4,6 indanes, diméthoxy-5,6 indanes et méthoxy-6 méthyl-5 indanes.

Schéma X.

Les séries de réactions suivies pour les préparations de dérivés diméthylindanes sont décrites dans le schéma X. La suite de réactions est essentiellement parallèle à la suite de réactions décrites pour les dérivés indaniques.

Schéma XI.

Ce schéma montre la synthèse du méthoxy-6 méthyl-5 indane. On a préparé cet hydrocarbure par succinylation du méthyléther de l'orthocrésol. Le mode de préparation de cet hydrocarbure est le même que la préparation de l'isopropyl-5 méthyl-7 indane (schéma V).

Schéma X

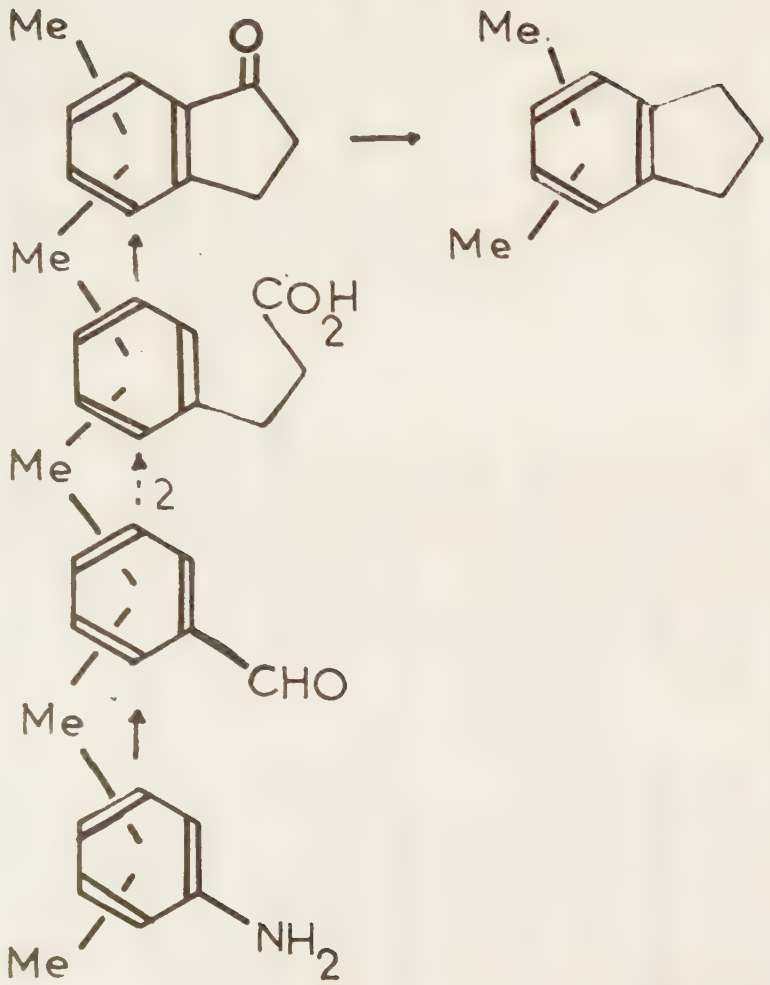
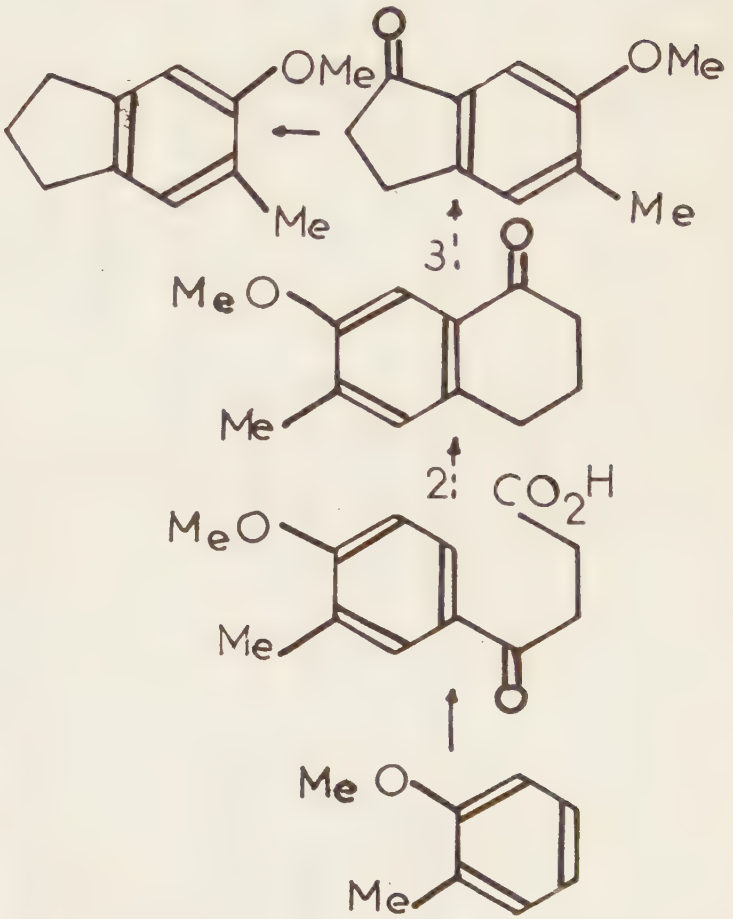


Schéma XI



Chapitre IV

Nous comparerons dans ce chapitre les propriétés spectroscopiques (I.R. U.V. et R.M.N.) des dérivés indaniques à celles des dérivés benzéniques substitués de façon analogue. En effet, les dérivés aromatiques bicycliques et les dérivés benzéniques méthylés ont un grand nombre de propriétés communes.

Spectres I.R.

Les spectres I.R. des dérivés aromatiques présentent un grand nombre de bandes caractéristiques très fines, ce qui permet une identification facile. Lecomte fut le premier à établir une corrélation entre les spectres I.R. et les changements de substitution des noyaux benzéniques (15). On reconnaît une structure aromatique par la présence de bandes de vibration longitudinale = C-H aux environs de 3030 cm^{-1} et de bandes de vibration C=C dans la région de 1600 à 1500 cm^{-1}. Une fois que la structure aromatique est établie, l'étude des régions de 2000 à 1660 cm^{-1}, 1250 à 1000 cm^{-1} et 1000 à 650 cm^{-1} permet d'identifier les substituants et leur position. La vibration C=C dans le plan (1600 - 1450 cm^{-1}) permet uniquement de confirmer la structure aromatique et est relativement peu utile pour étudier la substitution. La région de 2000 à 1660 cm^{-1} du spectre I.R. d'un dérivé aromatique substitué est celle qui donnera généralement le plus d'indications sur le type de substitution. Young et ses collaborateurs ont étudié cette région en détail et considèrent que son utilisation est générale (16).

Des confirmations des résultats obtenus par l'étude de cette région peuvent être obtenues en examinant les fortes déformations hors

du plan qui donne des bandes entre 900 et 675 cm^{-1}. D'après Colthup cette dernière région serait la plus utile pour étudier la substitution (17).

Les vibrations C-H dans le plan donnent naissance à des bandes dans la région 1225-950 cm^{-1}. La position de ces bandes dépend de la position des substituants sur le noyau aromatique. D'après Whiffen ces bandes ne présenteraient pourtant qu'un faible intérêt pour une étude analytique (18).

Nos résultats sont rassemblés dans les Tableaux I et II. Les valeurs correspondant aux dérivés benzéniques substitués sont tirées de la littérature. En général, les valeurs que nous avons obtenues sont en accord avec celles de la littérature, à part quelques exceptions qui sont signalées dans les Tableaux.

TABLEAU I

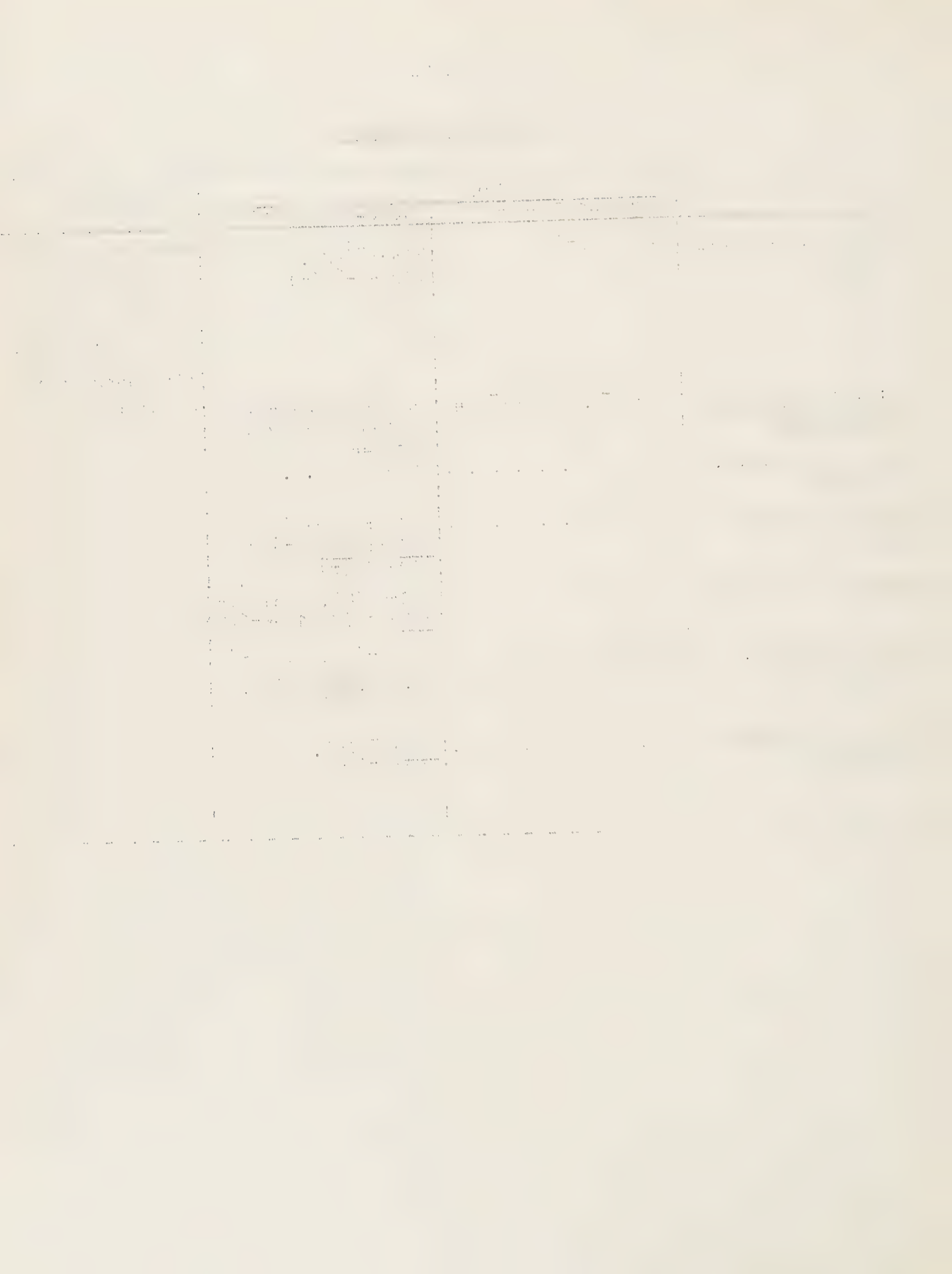
Dérivés	Régions		Remarques
	2000-1675 cm^{-1}	1000-700 cm^{-1}	
1:2:3 substitué			
Triméthyl-1,2,3 benzène *	1930cm^{-1}, 1800cm^{-1} 1770cm^{-1}	810-750cm^{-1}(M) 725-680cm^{-1}(S) **	Les dérivés substitués en 1,2,3 ou 1,2,4 ont une même bande dans la région de 725 à 775cm^{-1}. Aussi est-il très difficile de distinguer entre ces deux types de substitution.
Méthyl-4 indane (a)	1905cm^{-1}, 1782cm^{-1}	955, 932 et 905 cm^{-1}(w) 765cm^{-1}(V.S.) 705cm^{-1}(S)	
Isopropyl-1 méthyl-4 indane	1900cm^{-1}, 1840cm^{-1}	955, 900 et 895 cm^{-1}(w) 765cm^{-1}(V.S.)	
Isopropyl-2 méthyl-4 indane		768cm^{-1}(S)	
1:2:4 substitué			
Triméthyl 1,2,4 benzène *	1880cm^{-1}, 1825cm^{-1} 1780cm^{-1}	860-800cm^{-1}(S) Pas de bande entre 750-700cm^{-1} **	
Méthyl-5 indane (a)	1852cm^{-1}, 1750cm^{-1} 1725cm^{-1}	5(w) bandes entre 995 et 810cm^{-1} 760cm^{-1}, 730cm^{-1} (V.S.) 720cm^{-1}, 680cm^{-1} (M)	
Isopropyl-1 méthyl-5 indane		826cm^{-1} (w) 808cm^{-1} (M) 768cm^{-1} (S)	
Isopropyl-1 méthyl-6 indane		808cm^{-1} (M) 768cm^{-1} (S)	
Isopropyl-2 méthyl-5 indane (b)		966 et 878cm^{-1} (M) 853cm^{-1}(w), 813cm^{-1} (S)	

TABLEAU II

Dérivés	régions 2000-1675cm^{-1}	régions 1000-700cm^{-1}	Remarques
1:2:3:4 Tetra-substitués			
Tetraméthyl 1,2,3,4-benzéne *	1860cm^{-1} 1780cm^{-1}	860-800cm^{-1} (S) (une seule bande)**	
Chloro-5 méthyl-4 indane (b)	1870cm^{-1}, 1760cm^{-1}	964cm^{-1}(M), 810cm^{-1} (S)	
Cyano-5 méthyl-4 indane (b)	1868cm^{-1}	855cm^{-1}(w) 808cm^{-1} (S)	
Isopropyl-5 méthyl-4 indane (b)	1875cm^{-1}	980, 908 et 840cm^{-1} (w) 810cm^{-1}(S)	
Isopropyl-4 méthyl-7 indane	1765cm^{-1}	928 et 915cm^{-1}(w) 813cm^{-1} (S)	
Diméthyl 4,5 indane			
Isopropyl-4 méthyl-5 indane (b)	. . . . .	806cm^{-1}(S)	
1:2:3:5 Tetra-substitués			une bande (S) aux environs de 875, 845cm^{-1} signifie qu'il y a un atome d'hydrogène libre mais cela ne permet pas de distinguer entre les types de substitutions 1:2:3:5 et 1:2:4:5. Patton (19) et Dannenberg et ses collaborateurs (20) ont trouvé que les estrones....
Tétraméthyl 1,2,3,5 benzène (c)	2780cm^{-1} 1725cm^{-1}	990cm^{-1}(M) 846cm^{-1} (V.S.)	
Bromo-4, méthyl-6 indane	1740cm^{-1} 1720cm^{-1}	735cm^{-1}(w) 846cm^{-1}(V.S.)	
Cyano-4 méthyl-6 indane	1750cm^{-1} 1730cm^{-1}	755 et 728cm^{-1}(w) 945cm^{-1}(w) 858cm^{-1} (S)	
Chloro-6 méthyl-4 indane	1715cm^{-1}	857cm^{-1}(S) 728cm^{-1} (w)	
Cyano-6 méthyl-4 indane (b)	1850cm^{-1}	870cm^{-1} (S)	
Diméthyl-4,6 indane	. . . . .	852cm^{-1}(S)	
Isopropyl-5 méthyl-7 indane	1705cm^{-1}	865cm^{-1} (S)	

TABLEAU II (suite)

Dérivés	Régions 2000-1575cm $^{-1}$	Régions 1000-700 cm $^{-1}$	Remarques
Isopropyl-4 méthyl-6 indane	1753 cm $^{-1}$	853cm $^{-1}$ (S), 720 cm $^{-1}$ (w)	substitués dans les positions 1 et 2 ont leurs bandes d'absorption dans la même région
1:2:4:5 - Tétra=substitué	1880cm $^{-1}$, 1725cm $^{-1}$ *	une bande(S) aux environs de 875-845 cm $^{-1}$ **	
Tétraméthyl 1,2,4,5 benzène	. . . . .	865cm $^{-1}$ (v.s.)	
Méthoxy-5 méthyl-6 indane (b)	. . . . .	990 et 890cm $^{-1}$ (w) 873 et 845cm $^{-1}$ (S) 810cm $^{-1}$ (w)	
Diméthoxy-5,6 indane (b)	1700 cm $^{-1}$	982cm $^{-1}$ (M), 928cm $^{-1}$ (w) 856cm $^{-1}$ (S) 816cm $^{-1}$ (M)	
Méthylènedioxy-3,4 indane (b)	1780cm $^{-1}$ 1715cm $^{-1}$	937cm $^{-1}$ (w), 944cm $^{-1}$ (v.s.), 860cm $^{-1}$ (S), 822cm $^{-1}$ (M)	
Isopropyl-5 méthyl-6 indane (b)	. . . . .	875cm $^{-1}$ (S), 700cm $^{-1}$ (M)	



* d'après Young et ses collaborateurs (16)

** d'après Bellamy (22)

(a) d'après Entel, Ruof et Howard (21)

(b) en solution

(c) d'après les cartes D.M.S.

(w) bande à faible intensité

(M) bande à moyenne intensité

(S) bande à forte intensité

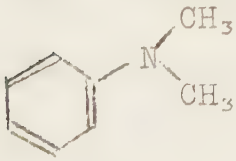
(v.s.) bande à très forte intensité.

Spectres U.V.

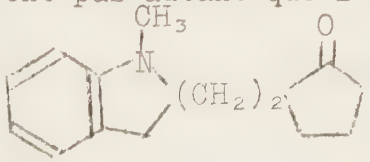
Les spectres U.V. des indanones et des indanes sont intéressants, car le mode de substitution a un effet considérable sur l'intensité d'absorption. De nombreuses recherches ont été effectuées sur l'effet d'inhibition stérique sur l'intensité d'absorption. Biquard (23) Remington (24), Hedden et Brown (25) ont fait une étude détaillée de l'action des substituants sur cette intensité. Biquard, Hedden et Brown ont fait leur étude sur des cétones cycliques et des benzocyclanones (III, IV et V), alors que Remington a travaillé sur des dérivés de l'aniline (I et II).

Il est bien connu que l'augmentation de la taille d'un cycle ou la présence de gros substituants en position ortho, modifie la planéité.du système et diminue l'intensité d'absorption,alors que les substituants en position méta ou para n'ont pratiquement pas d'effet.

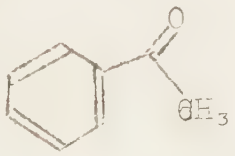
Nos résultats pour les indanes et les indanones sont en accord avec ceux de Remington et Hedden et Brown. L'intensité d'absorption du méthyl-4 indane, de l'isopropyl-1 méthyl-4 indane, du diméthyl-4,5indane et du diméthyl-4,6 indane est inférieure à celle de l'indane lui-même, alors que le méthyl-5 indane et l'isopropyl-1 méthyl-5 indane ont une absorption comparable à celle de l'indane. De la même façon, l'isopropyl-4 méthyl-7 indanone, la diméthyl-4,6 indanone et la diméthyl-4,5 indanone etc.. n'absorbent pas autant que l'indanone.



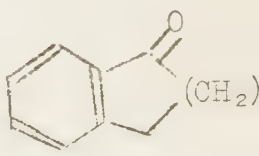
I



II III



IV



V

Spectre R.M.N.

L'utilisation de la résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) s'est révélée très efficace pour l'étude de problèmes structuraux en chimie organique (26,27). Nous avons utilisé la R.M.N. pour étudier la structure des dérivés indaniques que nous avons préparés au cours de ce travail. Les spectres nous ont permis de tirer quelques observations intéressantes.

L'isopropyl-2 méthyl-4 et l'isopropyl-1 méthyl-4 indanes ont trois protons aromatiques qui, bien que différents, apparaissent en un singulet (414 et 411,5 c.p.s.). Le spectre R.M.N. du diméthyl-4,5 indane présente un singulet pour les deux protons ortho (409 c.p.s.). Dans le cas du diméthyl-4,6 indane, on observe 2 pics à 404,5 et 398,5 c.p.s. Les isopropyl-4 méthyl-7 et isopropyl-5 méthyl-6 indanes donnent des spectres analogues aux précédents.

Si l'on se réfère au fait "que les spectres des protons aromatiques de benzènes méthylés se ramènent en général à un seul signal non résolu, le seul composé méthylé qui présente une séparation des signaux des protons aromatiques étant le m-xylène" (réf.26 page 262), le singulet observé dans les dérivés indaniques n'est pas extraordinaire.

Les protons aromatiques de l'α-tétralone non substitués apparaissent en un doublet de triplets dans la région de 8 p.p.m.(28). On n'observe pas la même allure de spectre dans les méthyl-6 méthoxy-7 et isopropyl-7 méthyl-5 tétralones, mais deux singulets, ce qui confirme les structures de ces produits.

Les spectres des isopropyl indanes sont aussi intéressants. Le groupement isopropyle sur un noyau aromatique donne un doublet(72 cps

J = 7,5 c.p.s.) dû à l'équivalence des deux méthyles. Nous observons également un doublet lorsque le groupement isopropyle est fixé sur le carbone en [illegible] du cycle non aromatique (58,5 c.p.s. J=6,5 c.p.s.). Mais lorsque le groupement isopropyle est sur le carbone en [illegible] du cycle alicyclique, les deux méthyles ne sont [illegible] plus chimiquement équivalents et on obtient un quadruplet (J_1=J_2= 7,2c.p.s. : 52 c.p.s.). En effet, ceci est dû à la non-équivalence des deux méthyles dans les diverses conformations obtenues par rotations autour de la liaison entre l'isopropyle et le carbone asymétrique (29, 30).

CONCLUSION.

Au cours de notre travail visant à identifier l'hydrocarbure obtenu par déshydrogénation de dérivés bicycliques du longifolène,nous avons effectué la synthèse de presque tous les méthyl-isopropyl indanes possibles (en ne considérant évidemment que ceux qui rentraient dans le cadre de nos hypothèses sur la structure de l'hydrocarbure de déshydrogénation). Ces composés n'étaient pas décrits dans la littérature, à l'exception d'un seul, l'isopropyl-2 méthyl-5 indane. Pour la préparation de ce dernier, nous avons d'ailleurs utilisé une autre méthode nouvelle. En ce qui concerne les autres dérivés indaniques, leur synthèse a été presque toujours réalisée par deux voies différentes, pour confirmer l'identité de ces hydrocarbures par comparaison de leurs spectres I.R., U.V. et R.M.N. Ces synthèses nous ont amené[illegible] à préparer,en outre, quelques aldéhydes non décrits jusqu'ici. Malheureusement,il nous a été impossible,par cette méthode, d'identifier l'hydrocarbure de déshydrogénation avec l'un quelconque des dérivés de synthèse.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion ont été pris au bloc Kofler, sauf ceux qui sont marqués Fcap, déterminés en tube de verre capillaire.

Les spectres ultraviolets ont été enregistrés sur le spectrophotomètre Beckman DK2 dans les solvants indiqués pour chaque spectre et les spectres R.M.N. dans le deutérochloroforme sur l'appareil Varian A 60 en prenant le tétraméthylsilane pour référence interne. Sauf indications contraires,les spectres infrarouges ont été pris dans le chloroforme sur le spectrophotomètre Perkin Elmer 21 à prisme de NaCl.

La méthode usuelle d'isolement comporte une dilution éventuelle par l'eau, une extraction par un solvant organique, des lavages de la phase organique par l'eau, et par une solution de ClH (diluée) ou de HCO_3Na (saturée) suivis à nouveau de lavages avec de l'eau et éventuellement avec une solution saturée de NaCl, puis un séchage sur SO_4Na_2 et évaporation du solvant.

Pour effectuer la cyclisation de dérivés décrits au cours de ce travail, on a toujours employé l'acide polyphosphorique. La plupart des composés ont été sublimés ou distillés sous vide dans un appareil de microdistillation chauffé dans le bain d'air.

Les microanalyses ont été effectuées au laboratoire de microanalyse du C.N.R.S. à la Faculté des Sciences de Lyon.

ISOPROPYL-4 METHYL-7 INDANE

A. (i) L'acide [illegible]-2-(p-cymyl)-propionique a été préparé à partir du p-cymène suivant les indications de Whittleston (8). F cap.=76°

Le même acide a été obtenu à partir de l'isopropyl-3 méthyl-6 propiophénone (elle-même préparée d'après les indications de Claus (9) par la réaction de Willgerodt modifiée suivant Kindler. Cette modification consiste à chauffer sous reflux un mélange équimolaire de cétone, de morpholine et de soufre; on hydrolyse ensuite la thiomorpholinamide.

(ii) Isopropyl-7 méthyl-4 indanone. 1,8 g de l'acide [illegible]-2-(p-cymyl)-propionique a été cyclisé par 20 g d'acide polyphosphorique (préparé avant l'emploi par chauffage d'un mélange de 21 g de P_2O_5 et 9 ml d'acide orthophosphorique au bain-marie pendant trois heures). On chauffe le mélange réactionnel au bain-marie jusqu'à ce qu'il devienne jaune. On ajoute ensuite de la glace et on extrait à l'éther. La couche éthérée est lavée avec une solution de bicarbonate de sodium, puis à l'eau et enfin avec une solution saturée de ClNa. Après séchage sur sulfate de sodium et évaporation du solvant, on obtient 1,5 g de la cétone F cap=104-105°

$C_{13}H_{16}O$ (188,26)	Calc.%	C:82,93	H:8,57
	Tr.	C:83,40	H:8,53

I.R.($CHCl_3$) ν(C=O conj.) = 1695cm^{-1}
ν(CH_2 en C=O) = 1415cm^{-1}

U.V. (EtOH)	λ max	254 mμ	301 mμ
	log ε	4,06	3,37

(iii) Isopropyl-4 méthyl-7 indane.

a) Par la réduction de Clemmensen. 1 g de l'indanone précédente donne par réduction avec l'amalgame de zinc et l'acide chlorhydrique, suivi de chromatographie sur alumine, 825 mg d'hydrocarbure.

b) Par la réduction de Wolff-Kishner. Le même hydrocarbure a été obtenu par la réduction de Wolff-Kishner modifiée suivant Huang-Minlon. Comme l'hydrocarbure est volatile, le rendement est faible.

B. (i) Carbométhoxy-4 méthyl-7 indane. L'acide correspondant a été fourni par le Professeur Raphael. On ajoute une solution de 561 mg de l'acide indanique dans l'éther à une solution de diazométhane dans l'éther. Après quelques heures, on évapore l'éther sous vide et on dilue le reste avec de l'eau. Après extraction à l'éther, lavage avec une solution de bicarbonate, puis à l'eau et évaporation du solvant, on obtient 529 mg d'ester. F cap 48-49°.

I.R.($CHCl_3$). ν(C=O) = 1715 cm^{-1}

(ii) Préparation du carbinol. On ajoute une solution de 460 mg de l'ester précédent dans l'éther anhydre à une solution d'iodure de méthyl-magnésium (0,05 mole) dans l'éther anhydre à 0°. On laisse sous agitation pendant 10 heures. On décompose le mélange réactionnel par addition d'une solution de chlorure d'ammonium. On extrait à l'éther, on lave la couche éthérée avec une solution de méta bisulfite de sodium puis avec de l'eau. Par évaporation du solvant on obtient 384 mg du carbinol.

I.R.($CHCl_3$)

ν (OH) = 3503 cm^{-1}

ν (C=C arom.) = 1602 cm^{-1}

ν (gem-diméthyl) = 1382 et 1375 cm^{-1}

(iii)Déshydration du carbinol. On dissout 280 mg du carbinol dans 0,6 ml de pyridine anhydre, on refroidit la solution à 0° et on ajoute goutte à goutte 0,3 ml d'oxychlorure de phosphore. Après quelques heures, on décompose le complexe par addition de glace. On extrait à l'éther, lave la couche organique avec une solution d'acide chlorhydrique dilué, ensuite avec de l'eau et finalement de l'eau salée. Par évaporation du solvant, on obtient 186 mg de dérivé isopropényl-indane.

I.R.($CHCl_3$)

Pas de bande OH

($C=CH_2$) = 1625 et 897 cm^{-1}

(iiii)Isopropyl-4 méthyl-7 indane. Le dérivé isopropényle donne le dérivé saturé par hydrogénation catalytique avec le palladium sur charbon. Les spectres infrarouges de ce produit obtenus par les différentes méthodes sont complètement identiques. Eb =75-80°/0,1mm(bain d'air).

$C_{13}H_{18}$ (174,2) Calc.% C:89,59 H:10,41

Tr. C:90,14 H:10,06

I.R.(film liquide)

ν(C=C arom) = 1605 cm^{-1}

ν (gem-diméthyl) = 1387 et 1369 cm^{-1}

U.V.(cyclohexane).

λ max.	245,5mu	254mu	271mu	293mu	303mu
log ε	2,92	2,93	2,60	2,27	2,15

R.M.N.

singulet (2 H arom) . . . . . 409,5 cps

singulet (CH_3 sur noyau arom.) . . . . . 131 cps

doublet (J=7cps, Me_2 d'isopropyl) . . . . . 71,5 cps

ISOPROPYL-5 METHYL-7 INDANE

Cet hydrocarbure a été préparé par deux méthodes différentes (I et II).

I. a) Préparation du m-cymène. Le m-cymène a été préparé à partir de l'acide m-toluique. Le méthyl-1 isopropényl-3 benzène a été préparé d'après les indications de Perkin (12). Ce dérivé isopropényle a été hydrogéné catalytiquement en présence de palladium sur charbon.

b) Préparation de l'acide [illegible]-aroyl propionique substitué. 3,6g de m-cymène sont dissous dans 25ml de chlorure de méthylène. On ajoute 2,8g d'anhydride succinique, préparé juste avant l'emploi. On ajoute 3,5g de chlorure d'aluminium en maintenant la température du mélange à 0° sous agitation. Après 12 heures, on décompose le complexe par addition de glace et d'acide chlorhydrique. On extrait à l'éther et re-extrait la couche organique avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. On acidifie la fraction aqueuse avec de l'acide chlorhydrique dilué. On re-extrait l'acide précipité à l'éther. Après évaporation du solvant on obtient 5,2gde céto-acide. Fcap = 78-79°

$C_{14}H_{18}O_3$ (234,28) Calc.% C:7I,77 H:7,64

Tr. C:7I,62 H:7,80

I.R.($CHCl_3$)

ν (C=O,d'acide) = 1715 cm^{-1}

ν (C=O conj) = 1680 cm^{-1}

U.V. (EtOH) λmax 249,5mu 285mu

log ε 4,16 3,32

Dérivé semi-carbazone F=174-176° (décomp)

c) Préparation de l'acide butyrique [illegible]-substitué. 1,3g du céto-acide précédent a été réduit par la méthode de Clemmensen modifiée par Martin (31).On obtient 1,2g d'acide [illegible]-(m-cymyl)-butyrique.Fcap=23-24°

$C_{14}H_{20}O_2$ (220,3) Calc.% C:76,32 H:9,15

Tr. C:76,16 H:8,89

I.R. ($CHCl_3$)

(C=C arom) = 1620 cm^{-1}

. (gem-diméthyl) = 1385 et 1365 cm^{-1}

(C=O) = 1720 cm^{-1}

d) Isopropyl-7 méthyl-5 tétralone. 0,6g de l'acide précédent ont été cyclisés par l'acide polyphosphorique. On obtient 0,510g de l'α-tétralone. La chromatoplaque montre qu'il y a un seul produit. F=47-48°

$C_{14}H_{18}O$ (202,28) Calc.% C:83,12 H:8,97

Tr. C:82,81 H:8,80

I.R. ($CHCl_3$)

(C=O conj) = 1680 cm^{-1}

(CH_2en c=o) = 1412 cm^{-1}

(gem-diméthyl) = 1385 et 1366 cm^{-1}

U.V.(éthanol)

λmax	304mu	296mu	249mu
log ε	3,16	3,17	4,23

R.M.N.

doublet (J=2,5 c.p.s., H arom) . . . . . 431 c.p.s.

doublet (J=2,5 c.p.s., H arom) . . . . . 465,5 c.p.s.

singulet (CH_3 sur noyau arom) . . . . . 138 c.p.s.

doublet (J=7,5 c.p.s. Me_2 d'isopropyl) 75,8 c.p.s.

(Pas de doublet de triplets à 0,8 ppm dus aux protons d'une α-tétralone non-substituée).

Isopropyl-7 méthyl-6 tétralol -1. 1,0 g de la cétone précédente a été réduit par BH_4Na. On obtient 1,1g de tétralol. F=65-66°

$C_{14}H_{20}O$(201,3) calc.% C:82,30 H:9,87

Tr. C:82,30 H:9,62

I.R.($CHCl_3$)

(OH) = 3508 cm^{-1}

(gem-diméthyl) = 1382 et 1368 cm^{-1}

R.M.N. deux singulets (2H arom) . . . . . 412,5 et 420cps

(H de OH) . . . . . 367 c.p.s.

(H sur le même atom de carbone qui porte OH .. 282,5 c.p.s.

singulet (CH_3 sur noyau arom) . . . . . 130,5 c.p.s.

doublet (J=7 c.p.s. Me_2 d'isopropyl) . . 73,5 c.p.s.

e) Isopropyl-7 méthyl-6 hydroxyméthylène-2 tétralone.

On prépare MeONa à partir de 0,8g de Na et de 15ml MeOH. On élimine l'excès de solvant en chauffant sous vide au bain-marie, puis à 160°. On refroidit sous N_2. Le solide est pulvérisé et mis en suspension dans 25ml de benzène anhydre. On ajoute à l'aide d'une ampoule 2,5ml de HCO_2Et goutte à goutte à la suspension agitée magnétiquement et maintenue sous N_2 tout au long de l'expérience. On continue d'agiter pendant une demi-heure, puis on refroidit par de la glace. On ajoute goutte à goutte 2,0g de la tétralone substituée dans 10ml de benzène anhydre en agitant et en refroidissant. Le mélange devient jaune et gélatineux. On ajoute encore 10ml de bznzène, enlève le bain de glace et continue l'agitation pendant la nuit.

On dilue le mélange avec du benzène et de l'acide sulfurique dilué par la glace. On sépare les deux couches et la solution aqueuse est lavée avec de l'éther. Les extraits organiques réunis

sont secoués avec un excès d'une solution KOH 2% refroidie à 0°. On lave la couche alcaline avec de l'éther, acidifie avec ClH dilué et extrait avec l'éther. On lave à l'eau, sèche et évapore le solvant: on obtient 2,1 g de résidu légèrement jaune.

I.R. ($CHCl_3$)

ν(C=O, cétone éthylénique β-hydroxy) = 1655 cm^{-1} et 1622 cm^{-1}

f) Oxydation de la cétone hydroxyméthylénique. On dissout 2,04g de dérivé formylé dans 60ml d'une solution de NaOH à 4% et on ajoute goutte à goutte 10ml d'eau oxygénée à 30%. La température monte jusqu'à 50°. Pendant cette opération la solution devient rouge et au bout de 30 minutes elle devient incolore. On isole 2,13g de diacide, qui est cristallisé dans l'acide formique. Fcap = 169-170°.

$C_{14}H_{18}O_4$ (250,28)	calc.%	C:67,18	H:7,25
	Tr.	C:66,90	H:7,27

I.R.

ν(C=O) = 1715 et 1780 cm^{-1}

g) Isopropyl-6 méthyl-4 indanone. Cette cétone a été préparée par deux méthodes (i et ii).

(i) On chauffe à reflux sous atmosphère d'azote une solution de 548mg de diacide brut dans 10ml d'anhydride acétique. Après 1 h.30 on évapore le solvant sous vide, puis on élève la température jusqu'à 220-225°. Après la fin du dégagement gazeux, on refroidit et on isole les neutres. Le produit brut (175mg) est chromatographié sur alumine (éther de pétrole-benzène). Fcap = 105-106°.

$C_{13}H_{16}O$ (188,26)	calc.%	C:82,93	H:8,57
	Tr.	C:82,30	H:8,54

I.R.(KBr)

ν (C=C conj) = 1715 cm^{-1}

ν (C=C arom) = 1620 cm^{-1}

ν (CH_2en C=C) = 1413 cm^{-1}

ν (gem-diméthyl) = 1382 et 1365 cm^{-1}

U.V. (éthanol) λmax. 304mu 252mu

log ε 4,18 4,13

(ii) Isopropyl-4 méthyl-2 propiophénone. Elle a été préparée à partir du m-cymène d'après la méthode utilisée dans le cas du p-cymène. Eb=98-100°/5mm

$C_{13}H_{18}O$ (190,27) Calc.% C:82,06 H:9,54

Tr. C:82,15 H:9,53

I.R.(film liquide)

ν (C=O conj) = 1700 cm^{-1}

ν (CH_2en C=O) = 1420 cm^{-1}

(gem-diméthyl) = 1386 et 1365 cm^{-1}

Acide α-(m-cymyl)-propionique. Cet acide a été préparé par la réaction de Willgerodt modifiée d'après Kindler. On a utilisé l'acide brut pour obtenir l'indanone correspondante. Les spectres I.R. de l'isopropyl-6 méthyl-4 indanone préparés par les deux méthodes différentes sont complètement identiques.

h) Isopropyl-5 méthyl-7 indane. La cétone précédente a été réduite par l'amalgame de zinc et l'acide chlorhydrique. Eb=75-85°/0,3mm.

$C_{13}H_{18}$ (174,22) Calc.% C:89,59 H:10,41

Tr. C:89,64 H:10,39

I.R. (film liquide)

ν (C=C arom) = 1615 cm^{-1}

ν (gem-diméthyl) = 1388 et 1375 cm^{-1}

U.V.(cyclohexane) λmax 264mu 268mu 277mu

log ε 3,18 3,20 3,21

R.M.N.

singulet (CH_3 sur noyau arom) . . . . . 136 c.p.s.

doublet (J=7,5 c.p.s.Me_2 d'isopropyl) . 75,3 c.p.s.

II. a) Chloro-4 méthyl-2 benzaldéhyde. Cet aldéhyde a été préparé à partir de chloro-4 méthyl-2 aniline d'après les indications de Beech (10). Cette méthode consiste premièrement à préparer une solution de formaldoxime par chauffage à reflux d'un mélange de chlorhydrate d' hydroxylamine, de trioxyméthylène et d'acétate de sodium. Ensuite on ajoute l'acétate de sodium à cette solution jusqu'au virage du congo-rouge. On effectue une diazotation du dérivé aminé. Enfin, on ajoute sous agitation cette solution en petites quantités à la solution de formaldoxime. Après deux heures on ajoute l'acide chlorhydrique et on chauffe à reflux au bain-marie pendant trois heures. On sépare le dérivé aldéhydique par entraînement à la vapeur.

Eb= 108-110° / 20mm Semi-carbazone F = 218-220°

(Litt. (32) E = 228° Semi-carbazone F = 224°)

b) Acide chloro-4 méthyl-2 cinnamique. On chauffe au bain-marie pendant quelques heures les quantités calculées du dérivé aldéhydique, de la pyridine et d'acide malonique. On verse le mélange dans un bécher contenant l'acide chlorhydrique dilué. On filtre l'acide cinnamique précipité. On dissout l'acide cinnamique dans une solution de bicarbonate de sodium. On reprécipite l'acide cinnamique par addition

d'acide chlorhydrique dilué. On filtre l'acide précipité et on sèche, rendement quantitatif. F=210-211°

$C_{10}H_9ClO_2$ (196,64) Calc.% C:61,28 H:4,63 Cl:18,09

Tr. C:60,89 H:4,56 Cl:18,17

I.R.(KBr)

(-C=C-) = 1620 cm^{-1}

(C=O conj) = 1680 cm^{-1}

c) Acide chloro-4 méthyl-2 hydrocinnamique. 10g de l'acide cinnamique sont dissous dans 100ml de NaOH (5%). On ajoute 100g d'amalgame de sodium à 3% par petits morceaux, en quelques heures. On précipite l'acide hydrocinnamique par addition d'acide chlorhydrique dilué. On filtre l'acide et on sèche; rendement quantitatif F=92°.

$C_{10}H_{11}ClO_2$ (198,65) Calc.% C:60,66 H:5,60 Cl:17,91

Tr. C:60,54 H:5,74 Cl:17,72

I.R. (KBr)

(C=O) = 1702 cm^{-1}

d) Chloro-6 méthyl-4 indanone. L'acide hydrocinnamique précédent a été cyclisé par l'acide polyphosphorique. Fcap=111-112°

$C_{10}H_9ClO$ (180,64) Calc.% C:66,72 H:5,04 Cl:19,70

Tr. C:66,41 H:5,13 Cl:19,55

I.R.($CHCl_3$)

(C=O conj) = 1702 cm^{-1}

(CH_2en C=O) = 1420

U.V. (cyclohexane)

λ max	241,5mμ	348,5mμ	296mμ	307mμ
log ε	3,99	3,98	3,36	3,41

e) Chloro-6 méthyl-4 indane. La cétone précédente a été réduite par l'amalgame de zinc et l'acide chlorhydrique. Eb= 52-54°/0,05mm

$C_{10}H_{11}Cl$ (164,64)	calc.%	C:72,35	H:6,68	Cl:21,36
	Tr.	C:72,36	H:6,67	Cl:21,52

I.R.(film liquide)

ν (C=C arom) = 1600 cm^{-1}

U.V.(cyclohexane)

λmax	260mμ	264,5mμ	272mμ	281,5mμ
log ε	2,94	2,97	3,02	3,02

R.M.N.

deux singulets (2H arom) . . . . . 411 et 416 c.p.s.

singulet (CH_3 sur noyau arom) . .. 131,5 c.p.s.

f) Cyano-6 méthyl-4 indane. On chauffe à 200° sous atmosphère d'azote un mélange de chloro-6 méthyl-2 indane (1,0g), de cyanure de zinc anhydre (0,6g) et de pyridine anhydre (1 ml) pendant 24 heures. On refroidit le mélange et extrait à l'éther. On lave la couche éthérée avec l'acide chlorhydrique dilué. On chromatographie le produit sur alumine. Le rendement est faible. Fcap=53-54°

I.R. ($CHCl_3$)

ν (C=N) = 2220 cm^{-1}

g) Acide méthyl hydrindène-4 carboxylique-6. On chauffe un mélange de 200mg du nitrite précédent et 200mg de soude dans 5ml d'éthyleneglycol à reflux pendant 12 heures. On refroidit le mélange et dilue avec de l'eau. On extrait à l'éther. On acidifie le milieu aqueux avec l'acide chlorhydrique dilué. On extrait l'acide précipité à l'éther. Après évaporation du solvant, on obtient 110 mg d'acide. F=176-178°

I.R.($CHCl_3$)

ν (C=O) = 1710 cm^{-1}

h) Carbométhoxy-6 méthyl-4 indane. L'acide précédent a été estérifié par traitement avec le diazométhane et l'ester ainsi obtenu a été employé dans l'étape suivante.

I.R. ($CHCl_3$)

ν (C=C arom) = 1600 cm^{-1}

ν (C=O) = 1710 cm^{-1}

i) Préparation du carbinol. Le carbinol a été préparé par traitement de l'ester précédent avec une solution d'iodure de méthyl magnésium dans l'ether anhydre.

I.R. ($CHCl_3$)

ν (OH) = 3550 cm^{-1}

ν (gem-diméthyl) = 1380 et 1360 cm^{-1}

j) Isopropyl-5 méthyl-7 indane. On dissout le carbinol précédent dans la pyridine anhydre et on déshydrate le carbinol par addition d'oxychlorure de phosphore. On ajoute la glace et on extrait à l'éther. L'évaporation du solvant fournit le dérivé isopropényl indane, qui a été hydrogéné en présence de palladium sur charbon pour obtenir l'isopropyl-6 méthyl-4 indane. Les spectres I.R. de l'isopropyl méthyl indane préparé par les deux méthodes différentes sont identiques.

ISOPROPYL-4 METHYL-6 INDANE

A. Bromo-2 méthyl-4 benzaldéhyde. Cet aldéhyde a été préparé à partir du bromo-2 méthyl-4 aniline qui a été préparé lui-même d'après les indications de Vogel (33). La préparation du dérivé aldéhydique à partir de l'aniline correspondante est décrite plus haut.

Eb = 120 - 125° / 16-18mm

F cap = 37 - 37,5°

C_8H_7BrO (199,05) Calc.% C:48,28 H:3,55

Tr. C:48,36 H:3,56

I.R. ($CHCl_3$)

ν (CHO) = 2845 cm^{-1}

ν (C=O) = 1680 cm^{-1}

Dérivé semi carbazone F = 231-233 (décomp.)

$C_9H_{10}BrN_3O$ (254,11) Calc.% C:42,56 H:3,97

Tr. C:42,36 H:4,11

Dérivé 2:4 Dinitrophényldrazone F = 211-212°

$C_{14}H_{11}BrN_4O_4$ (379.2) Calc. % C :44,36 H:2,93

Tr. C:44,62 H:3,08

Alcool bromo-2 méthyl-4 benzylique : Eb. 128/130° / 15mm

C_8H_9BrO (201.08) Calc.% C:47,8 H:4,51

Tr. C:48,53 H:4,60

B. Acide bromo-2 méthyl-4 cinnamique. Cet acide a été préparé à partir de l'aldéhyde correspondant comme les dérivés analogues.

Fcap = 211-212°

$C_{10}H_9BrO_2$(241,08)

Calc.%	C:49,83	H:3,76
Tr.	C:49,92	H:3,76

I.R.(KBr)

ν(-C = C-) = 1635 cm^{-1}

ν(C=C arom) = 1590 cm^{-1}

ν(C=O) = 1700 cm^{-1}

C. Acide bromo-2 méthyl-4 hydrocinnamique. L'acide cinnamique précédent a été réduit par l'amalgame de sodium. F cap = 90-91°.

I.R. (KBr)

ν (C=O) = 1715 cm^{-1}

D. Bromo-4 méthyl-6 indanone. L'acide hydro-cinnamique correspondant a été cyclisé par l'acide polyphosphorique. Mais dans ce cas on obtient un meilleur rendement si on effectue la cyclisation du chlorure de l'acide hydrocinnamique par addition de chlorure d'aluminium. F = 106 - 107°.

I.R. ($CHCl_3$)

ν(C=O) = 1715 cm^{-1}

ν(C=C arom) = 1615 cm^{-1}

δ(CH_2en C=O) = 1412 cm^{-1}

U.V. (EtoH)

λ max.	250.5 mμ	305 mμ
log.ε	4,05	3,45

E. Bromo-4 méthyl-6 indane. La cétone précédente a été réduite par l'amalgame de zinc et l'acide chlorhydrique. Eb =80-85°/ 0,2mm. (bain d'air).

$C_{10}H_{11}Br$ (211,14) Calc.% C:56,92 H:5,25

Tr. C:56,97 H:5,20

I.R. (film liquide)

ν(C=C arom) = 1615 cm^{-1}

ν(1,2,3,5 subst) = 850 cm^{-1}

U.V.

R.M.N. deux singulets (2H arom) . . . . 412,5 et 423 c.p.s.

singulet (CH_3 sur noyau arom) . . 136,5 c.p.s.

F. Cyano-4 méthyl-6 indane. Ce dérivé a été préparé par chauffage à 200° d'un mélange de bromométhyl-indane, de cyanure de cuivre et de pyridine anhydre sous atmosphère d'azote pendant 24 heures (34).

I.R. ($CHCl_3$)

ν(C≡N) = 2225 cm^{-1}

G. Acide méthyl-2 hydrindène-6 carboxylique-4. Le dérivé cyano correspondant a été hydrolysé par chauffage avec un mélange d'éthylène glycol et de soude. F = 157 - 158°.

(Litt. (34) F = 158 - 159°)

H. Carbométhoxy-4 méthyl-6 indane. Cet ester a été préparé par traitement de l'acide correspondant avec le diazométhane.

I.R. ($CHCl_3$)

ν(C=O) = 1715 cm^{-1}

I. Préparation du carbinol. Le carbinol a été préparé par deux méthodes différentes. Premièrement on traite l'ester par l'iodure de méthyl magnésium dans l'éther anhydre. La deuxième méthode consiste à préparer le magnésium du bromo-4 méthyl-6 indane dans le tétrahydro-

furanne anhydre et de traiter le complexe du magnésium avec l'acétone anhydre. Les spectres I.R. du carbinol préparé par deux voies différentes sont pratiquement superposables.

I.R. ($CHCl_3$)

ν(OH) = 3500 cm^{-1}

J. <u>Isopropyl-4 méthyl-6 indane.</u> Le carbinol précédent a été déshydraté par $POCl_3$ et pyridine. Le dérivé isopropényl indane, ainsi obtenu, a été hydrogéné en présence de palladium sur charbon.

$C_{13}H_{18}$ (174,2)	Calc.%	C:89,59	H:10,41
	Tr.	C:89,54	H:10,34

I.R.(film liquide)

(gem-diméthyl) = 1385 et 1365 cm^{-1}

U.V.(cyclohexane)

λmax	270 mμ	279 mμ
log ε	3,02	3,11

R.M.N.

singulet (CH_3 sur noyau arom) . . . . . 136,5 c.p.s.

doublets (J=7,5c.p.s. Me_2 d'isopropyl) . 72,3 c.p.s.

ISOPROPYL-5 METHYL-6 INDANE

Cet hydrocarbure a été préparé par deux méthodes différentes. Les spectres I.R. de ces produits ainsi obtenus sont identiques.

I. a) Isopropyl-4 méthyl-3 benzaldéhyde. Cet aldéhyde a été fourni par M. Royer.

b) Acide isopropyl-4 méthyl-3 cinnamique. Cet acide a été préparé comme les dérivés analogues. Fcap = 142-143°

I.R. (KBr)

ν(C=C) = 1625 cm^{-1}

ν(C=O) = 1678 cm^{-1}

c) Acide isopropyl-4 méthyl-3 hydrocinnamique. L'acide précédent a été réduit par l'amalgame de sodium F=53-54°

$C_{13}H_{18}O_2$	(206,27)	Calc.%	C:75,69	H:8,80
		Tr.	C:75,81	H:8,49

I.R. (KBr)

ν(C=O) = 1715 cm^{-1}

d) Cyclisation de l'acide hydrocinnamique substitué.

L'acide hydrocinnamique précédent a été cyclisé par l'acide polyphosphorique. Après le travail usuel, on obtient deux produits cétoniques en proportions à peu près égales. On sépare l'isopropyl-6 méthyl-5 indanone de l'isopropyl-6 méthyl-7 indanone par chromatographie sur alumine.

(i) Isopropyl-6 méthyl-5 indanone.

Fcap = 56°

$C_{13}H_{16}O$ (188,26)

Calc.% C:82,93 H:8,57

Tr. C:83,05 H:8,69

I.R.($CHCl_3$)

ν(C=C) = 1620 cm^{-1} et 1575

ν(C=O conj) = 1702 cm^{-1}

ν(CH_2 en α C=O) = 1420 cm^{-1}

ν(gem-diméthyl) = 1380 et 1363 cm^{-1}

U.V. (Ethanol)

λ max.	265 mu	300,5 mu
log. ε	3,91	3,35

R.M.N.

singulet (CH_3 surnoyau arom) . . . . . 156 c.p.s.

doublet (J=7 Me_2 d'isopropyl) . . . 72,5 c.p.s.

e) Isopropyl-5 méthyl-6 indane. La cétone correspondante a été réduite par l'amalgame de zinc et l'acide chlorhydrique.

Eb = 75-80°/0,1mm (bain d'air).

$C_{13}H_{18}$ (174,22) Calc.% C:89,59 H:10,41

Tr. C:89,66 H:10,44

I.R. ($CHCl_3$)

ν(gem-diméthyl) = 1380 et 1358 cm^{-1}

U.V.(cyclohexane)

λ max.	264 mu	268,5mμ	272,5mμ	276mμ	282mμ
log ε	2,94	2,97	3,10	3,08	3,14

II. a) Isopropyl-3 méthyl-4 benzaldéhyde. Cet aldéhyde a été préparé à partir du p-nitrotoluène. On a préparé l'isopropyl-3 méthyl-4 nitrobenzène d'après les indications de Desseigne (35) rendement environ 10%.

Le dérivé nitré a été réduit catalytiquement en présence de Pt/O_2 et d'éthanol absolu. On a préparé l'aldéhyde à partir de ce dérivé aminé d'après les indications déjà mentionnées, rendement environ 45%. Eb = 115-18°/25mm.

$C_{11}H_{14}O$ (162,22) Calc.% C:81,44 H:8,7

Tr. C:81,12 H:8,46

I.R. ($CHCl_3$)

- (C<u>H</u>O) = 2750 cm^{-1}
- (C=O) = 1696 cm^{-1}
- (C=C arom) = 1600 cm^{-1}
- (gem-diméthyl) = 1385 et 1365 cm^{-1}

R.M.N.

multiplet (3H,arom)	445,5 c.p.s.
singulet (CH_3 sur noyau arom)	143,5 c.p.s.
doublet (J=7 c.p.s.Me_2 d'isopropyl) . .	77,5 c.p.s.

Dérivé semicarbazone F = 170-172°

b) Acide isopropyl-3 méthyl-4 cinnamique. Cet acide a été préparé comme les dérivés analogues. F = 168-169°.

I.R. ($CHCl_3$)

- (C=C) = 1630 cm^{-1}
- (C=O) = 1682cm^{-1}

c) Acide isopropyl-3 méthyl-4 hydrocinnamique. L'acide cinnamique correspondant a été réduit par l'amalgame de zinc. F =75-76°

$C_{13}H_{18}O_2$ (206,27) Calc.% C:75,69 H:8,80

Tr. C:75,34 H:8,74

I.R. ($CHCl_3$)

ν (C=O) = 1716 cm^{-1}

d) Cyclisation d'acide hydrocinnamique substitué. L'acide hydrocinnamique précédent a été cyclisé par l'acide polyphosphorique. Comme dans le cas de l'acide isopropyl-4 méthyl-3 hydrocinnamique, on obtient deux cétones : l'isopropyl-5 méthyl-6 indanone et l'isopropyl-7 méthyl-6 indanone; mais le rendement de la première est environ 5 fois plus grand que celui de la seconde. On sépare les deux cétones par chromatographie sur alumine.

(i) Isopropyl-5 méthyl-6 indanone.

Fcap = 59°

$C_{13}H_{16}O$ (188,26) Calc.% C:82,93 H:8,57

Tr. C:82,76 H:8,52

I.R. ($CHCl_3$)

ν (C=C conj) = 1700 cm^{-1}

(C=C) = 1625 et 1575 cm^{-1}

ν (CH_2en α C=O) = 1420 cm^{-1}

(gem-diméthyl) = 1380 et 1362 cm^{-1}

U.V.'Ethanol)

λ max 251mμ 302mμ

log ε 4,15 3,57

R.M.N. singulet (CH_3 sur noyau arom) . . . . . 143 c.p.s.

doublet (J=7 c.p.s. Me_2 d'isopropyl) . . 76 c.p.s.

e) Isopropyl-5 méthyl-6 indane. La cétone précédente a été réduite par l'amalgame de zinc pour donner l'hydrocarbure cherché. Le spectre I.R. de cet hydrocarbure est identique à celui qui a été obtenu à partir de l'isopropyl-4 méthyl-3 benzaldéhyde.

(ii) Isopropyl-7 méthyl-6 indanone. Fcap = 63°

$C_{13}H_{16}O$ (188,26) Calc.% C:82,93 H:8,57

Tr. C:82,74 H:8,56

I.R. ($CHCl_3$)

ν (C=O conj) = 1700 cm^{-1}

ν (C=C arom) = 1600 et 1575 cm^{-1}

ν (CH_2 en C=O) = 1420 cm^{-1}

ν (gem-diméthyl) = 1385 et 1362 cm^{-1}

U.V.(Etanol)

λ max	252,5mμ	306mμ
log ε	3,87	3,28

R.M.N.

singulet (CH_3 sur noyau arom) . . . . . 143 c.p.s.

doublet (J = 7,5 c.p.s., Me_2 d'isopropyl) .. 79 c.p.s.

Isopropyl-4 méthyl-5 indane. La cétone précédente a été réduite par l'amalgame de zinc pour donner l'hydrocarbure indanique.

I.R. ($CHCl_3$)

ν (gem-diméthyl) = 1385 et 1362 cm^{-1}

ν (2H adjacents) = 810 cm^{-1}

U.V.(cyclohexane)

λ max.	255mμ	267,5mμ	269mμ	279,5mμ
log ε	2,78	3,176	2,95	2,03

I. Isopropyl-6 méthyl-7 indanone

Fcap = 54°

$C_{13}H_{16}O$ (188,26) calc.% C:82,93 H:8,57

Tr. C:83,00 H:8,53

I.R.($CHCl_3$)

ν (C=O conj) = 1698 cm^{-1}

ν (C=C arom) = 1600 et 1580 cm^{-1}

ν (CH_2en α C=O) = 1420 cm^{-1}

ν (gem-diméthyl) = 1384 et 1364 cm^{-1}

U.V.(Ethanol) max 251 mu 306mu

log 4,08 3,35

R.M.N.

singulet (CH_3 sur noyau arom) 143,5

doublet (J=7,5 c.p.s.,Me_2d'isopropyl) . 75 c.p.s.

Isopropyl-5 méthyl-4 indane. Cet hydrocarbure a été obtenu par r duction de la cétone précédente et par une autre voie indépendante, les spectres I.R. des deux hydrocarbures ainsi obtenus sont identiques.

I.R. ($CHCl_3$)

ν (gem-diméthyl) = 1380 et 1358 cm^{-1}

U.V.(cyclohexane)

λ max	259,5mμ	264mμ	268mμ	272,5mμ	277,5mμ
log ε	2,67	2,70	2,79	2,80	2,79

II. Isopropyl-5 méthyl-4 indane.

a) Chloro-3 méthyl-2 benzaldéhyde. Cet aldéhyde a été préparé à partir de chloro-3 méthyl-2 aniline comme les dérivés semblables.

Eb = 100 - 105° // 14mm Fcap = 31°

C_8H_7ClO (154,6)

calc.%	C:62,39	H:4,58	
Tr.	C:61,91	H:4,52	

I.R.($CHCl_3$)

ν (CHO) = 2720 cm^{-1}

ν (C=O) = 1698 cm^{-1}

Semicarbazone F = 241 - 242°

$C_9H_{10}ClN_3O$ (221,6)

calc.%	C:51,23	H:4,78	N:19,92
Tr.	C:51,22	H:4,79	N:19,91

2:4 Dintrophénylhydrazone F = 238 - 240°

$C_{14}H_{12}ClN_4O_4$ (335,7)

calc.%	C:50,19	H:3,6	N:16,73
Tr.	C:50,25	H:3,61	N:16,64

b) Acide chloro-3 méthyl-2 cinnamique. Cet acide a été préparé comme les dérivés analogues. F = 191-192°

$C_{10}H_9ClO_2$ (196,64)

calc. %	C:61,28	H:4,63	Cl:18,09
Tr.	C:61,29	H:4,64	Cl:17,84

I.R. (KBr)

ν (-C=C-) = 1635 cm^{-1}

ν (C=O) = 1700 cm^{-1}

c) Acide chloro-3 méthyl-2 hydrocinnamique. L'acide précédent a été réduit par l'amalgame de sodium. F = 109-110°.

$C_{10}H_{11}ClO_2$ (198,65) Calc.% C:60,66 H:5,04 Cl:17,91

Tr. C:60,49 H:5,50 Cl:18,04

I.R.(KBr)

(C=O) = 1735 cm^{-1}

d) Chloro-5 méthyl-4 indanone. L'acide précédent a été cyclisé par l'acide polyphosphorique. F = 132-133°

$C_{10}H_9ClO$ (180,64) Calc.% C:66,72 H:5,04 Cl:19,70

Tr. C:66,72 H:5,10 Cl:19,64

I.R. ($CHCl_3$)

ν (C=O conj) = 1700 cm^{-1}

δ (CH_2 en α =O) = 1420 cm^{-1}

U.V.(cyclohexane)

λ max	251mμ	258,5mμ	284mμ	294,5mμ
log ε	4,27	4,02	3,44	3,47

e) Chloro-5 méthyl-4 indane. La cétone précédente a été réduite par l'amalgame de zinc et l'acide chlorhydrique. Eb=50-55°/0,04mm

$C_{10}H_{11}Cl$ (164,64) Calc.% C:72,35 H:6,68

Tr. C:7I,63 H:6,46

I.R. (film liquide)

ν (C=C) = 1600 cm^{-1}

U.V. (cyclohexane)

λ max	259mμ	263mμ	270,5mμ	275mμ	280mμ
log ε	3,03	3,03	3,00	2,85	2,88

R.M.N.

multiplets (2H arom.) . . . . . 418 c.p.s.

singulet (CH_3 sur noyau arom.) . 136,5 c.p.s.

f) Cyano-5 méthyl-4 indane. Ce dérivé a été préparé par chauffage à 200° pendant 24 heures d'un mélange de dérivé halogené et de cyanure de cuivre dans la pyridine anhydre sous atmosphère d'azote.

I.R. ($CHCl_3$)

ν (C≡N) = 2221 cm^{-1}

g) Acide méthyl hydrindène-4 carboxylique-5. Le dérivé cyano indanique a été hydrolysé par chauffage à reflux d'un mélange du dérivé cyano et de potasse dans l'éthylène glycol.

F = 186-188°

I.R. ($CHCl_3$)

ν (C=O) = 1698 cm^{-1}

h) Carbométhoxy-5 méthyl-4 indane. Cet ester a été préparé par traitement de l'acide précédent par le diazométhane.

I.R. ($CHCl_3$)

ν (C=O) = 1715 et 1281 cm^{-1}

i) Préparation du carbinol. Le carbinol de l'ester précédent a été préparé par action de l'iodure de méthyl magnésium.

I.R. ($CHCl_3$)

ν (OH) = 3550 cm^{-1}

ν (gem-diméthyl) = 1382 et 1362 cm^{-1}

j) Déshydratation du carbinol. Le carbinol a été déshydraté par traitement de la solution du carbinol dans la pyridine par $POCl_3$.

I.R. ($CHCl_3$)

ν ($C=CH_2$) = 1640 et 890 cm^{-1}

k) Isopropyl-5 méthyl-4 indane. Le dérivé isopropénylique précédent a été hydrogéné en présence de palladium sur charbon. Les spectres I.R.de cet hydrocarbure obtenu par deux méthodes différentes

SYNTHESE DE DERIVES INDANIQUES PORTANT LE GROUPEMENT ISOPROPYLE SUR LE NOYAU ALICYCLIQUE

Isopropyl-1 méthyl-4 indane

a) Méthyl-4 indanone. Cette cétone a été préparée à partir du méthyl-2 benzaldéhyde suivant les méthodes classiques. Fcap= 95-96°. (Litt. (13) F = 96°)

b) Préparation de l'isopropyl-1,hydroxy-1 méthyl-4 indane. L'addition de 1,2g de la méthyl-7 indanone précédente, dans l'éther anhydre à une solution du bromure d'isopropyl magnésium, donne 1,3g de carbinol.

I.R. ($CHCl_3$)

ν (OH) = 3500 cm^{-1}

c) Déshydratation du carbinol. 680mg de carbinol déshydratés par passage sur alumine, donnent le mélange des deux hydrocarbures attendus.

I.R. ($CHCl_3$) Pas de bande OH

ν (gem-diméthyl) = 1401 cm^{-1} et 1390 cm^{-1}

d) Isopropyl-1 méthyl-4 indane. Le mélange des hydrocarbures de déshydratation du carbinol a fourni l'hydrocarbure saturé par hydrogénation catalytique avec palladium sur charbon. Eb. 55-60°/0,02mm.

$C_{13}H_{18}$(174,2)	Calc.%	C:89,59	H:10,42
	Tr.	C:89,50	H:10,31

I.R. (film liquide)

ν (C=C arom) = 1596 cm^{-1}

ν (gem-diméthyl) = 1382 et 1362 cm^{-1}

U.V.(cyclohexane)

λmax	274mu	269mu	266mu	260mu
log ε	2,63	2,58	2,60	2,47(épaulement)

R.M.N.

singulet (3H,arom.) . . . . . 414 c.p.s.

singulet (Me,sur noyau arom.). 132 c.p.s.

quadruplet ($J_1=J_2$=7,5cps;Me_2d'isopropyle) . . 52cps

Isopropyl-1 méthyl-6 indane

a)Méthyl-6 indanone. Elle a été préparée à partir du méthyl-4 benzaldéhyde. Fcap=62° (Litt.(14) F=63°)

b)Préparation du carbinol. Le carbinol de la cétone précédente a été préparé en utilisant le magnésien du bromure d'isopropyle dans l'éther anhydre.

I.R. ($CHCl_3$)

ν (OH) = 3450 cm^{-1}

c)Déshydratation du carbinol. A une solution de 700mg de carbinol dans 1ml de pyridine anhydre, on ajoute goutte à goutte, après avoir refroidi la solution à 0°, 1ml d'oxychlorure de phosphore. On laisse reposer le mélange pendant quelques heures. On ajoute la glace et on extrait à l'éther.L'évaporation du solvant donne 580mg d'un mélange d'hydrocarbures qui est purifié par chromatographie sur alumine.

I.R. ($CHCl_3$) Pas de bande OH.

d)Isopropyl-1 méthyl-6 indane. Le mélange d'hydrocarbures de déshydratation donne le dérivé indanique cherché par hydrogénation catalytique. Eb= 60-65/ 0,4mm.

(Arnold a préparé un mélange de l'isopropyl-1 méthyl-5 ou -6 indane par chlorométhylation de l'isopropyl-1 indane, suivie d'hydrogénation catalytique, mais il n'a pas séparé les hydrocarbures (36) .

$C_{13}H_{18}$(174,2) calc.% C:89,50 H:10,42

Tr. C:89,43 H:10,31

I.R. (film liquide)

ν (C=C arom.) = 1600 cm^{-1}

ν (gem-diméthyl) = 1386 cm^{-1} et 1372 cm^{-1}

R.M.N.

singulet (CH_3 sur noyau arom.) 140,5cps

quadruplet ($J_1=J_2$=7cps Me_2 d'isopropyl) 52cps

Isopropyl-1 méthyl-5 indane

La méthyl-5 indanone a été préparée à partir du méthyl-3 benzaldéhyde suivant la méthode de Miller et Rhode (14). Le carbinol a été préparé comme les dérivés analogues, et déshydraté par $POCl_3$ dans pyridine anhydre. L'hydrogénation catalytique fournit le dérivé indanique. Eb= 60-65/0,4-0,5mm

$C_{13}H_{18}$(174,2) calc.% C:89,59 H:10,42

Tr. C:89,80 H:10,29

I.R.(film liquide)

ν (gem-diméthyl) = 1382 cm^{-1} et 1364 cm^{-1}

U.V. (cyclohexane)

λ max	247,5mμ	270,5mμ	279mμ	287mμ	300mμ
log ε	2,93	2,99	3,03	2,70	2,12(épaulement

R.M.N.

singulet (CH_3 sur noyau arom.) . . . . . 140,5 c.p.s.

quadruplet ($J_1=J_2$=7cps,Me_2d'isopropyl) . . . . 52c.p.s.

Isopropyl-2 méthyl-5 indane

a) Isopropylidène-2 méthyl-6 indanone. Cette cétone a été préparée à partir de la méthyl-6 indanone. On chauffe à reflux un mélange de 2,4g de méthylindanone, 20ml d'acétone et 4ml de soude à 10%. On laisse refroidir et on acidifie avec l'acide acétique. Après l'extraction à l'éther et évaporation du solvant, on obtient 2,8g de produit jaune. Le mélange est chromatographié sur alumine. On dilue avec un mélange éther de pétrole-benzène (de 80/20 à 60/40). On obtient 1,6g de produit. Fcap = 101-102°

$C_{13}H_{14}O$ (186,24) calc.% C:83,83 H:7,58

Tr. C:83,77 H:7,44

I.R. ($CHCl_3$)

(C=C conj) = 1685 cm^{-1}

(Pas de bande à 1420 cm^{-1}; pas de CH_2 en α C=O).

U.V. (cyclohexane) λmax 265mμ 275mμ

log ε 4,32 4,29

(Le reste est constitué, probablement du produit de dimérisation de l'indanone).

Isopropylidène-2 méthyl-6 indanol-1

On réduit 100mg de cétone par le borohydure de potassium et on obtient 100mg d'alcool. Fcap=64-65°

$C_{13}H_{16}O$ (188,26) calc.% C:82,93 H:8,57

Tr. C:82,83 H:8,87

I.R. ($CHCl_3$)

ν (OH) = 3550 cm^{-1}

δ (gem-diméthyl) = 1385 cm^{-1} et 1375 cm^{-1}

U.V.(cyclohexane) λmax. 265mμ 270mμ

log ε 3,32 3,35

Isopropyl-2 méthyl-6 indanol-1

On hydrogène l'isopropylidène-2 méthyl-6 indanol-3 en présence de palladium sur charbon pour obtenir l'alcool saturé.Fcap=

$C_{13}H_{18}O$ (190,28) calc.% C:82,06 H:9,54

Tr. C:81,88 H:9,53

I.R. (KBr)

ν (OH) = 3250 cm^{-1}

ν(gem-diméthyl)= 1386 cm^{-1} et 1368 cm^{-1}

b)Isopropyl-2 méthyl-6 indanone. Cette cétone a été obtenue à partir du dérivé isopropylidène correspondant par hydrogénation catalytique avec palladium sur charbon. Eb. 110-112°/15mm

(Litt. (37) Eb= 126-136°/25mm)

I.R. ($CHCl_3$)

(C=O conj.) = 1700 cm^{-1}

(gem-diméthyl) = 1395 cm^{-1} et 1386 cm^{-1}

U.V. (cyclohexane) λmax 242mμ 291mμ

log ε 4,08 3,50

c)Isopropyl-2 méthyl-5 indane. La cétone précédente donne l'hydrocarbure par réduction avec l'amalgame de zinc et l'acide chlorhydrique. Fcap = 40-41°

(Litt. (37) = 40-40,5°)

I.R. ($CHCl_3$)

ν (C=C arom.) = 1620 cm^{-1}

ν (gem-diméthyl) = 1386 cm^{-1} et 1370 cm^{-1}

R.M.N.

singulet (CH_3 sur noyau arom.) . . . . . 136 c.p.s.

doublet (J_1=6,5cps Me_2 d'isopropyl) . . . . . 58 c.p.s.

Isopropyl-2 méthyl-4 indane

Ce produit a été fourni par le Professeur Herz (38).

I.R. (Film liquide)

ν (C=C arom.) = 1610 cm^{-1}

ν (gem-diméthyl) = 1388 et 1370 cm^{-1}

U.V.(cyclohexane)	λ max	260mμ	265mμ	266mμ	274mμ
	log ε	2,64	2,75	2,75	2,78

R.M.N.

singulet (CH_3 sur noyau arom.) . . . . . 132 c.p.s.

doublet (J_1=6,5 cps, Me_2 d'isopropyl) .. 58,5 c.p.s.

Autres dérivés indaniques

Diméthyl-4,6 indane

a)Diméthyl-2,4 benzaldéhyde. Cet aldéhyde a été préparé à partir de la diméthyl-2,4 aniline suivant les indications déjà mentionnées dans le chapitre 1. Eb 108-110°/20mm.

(Litt. (39) Eb = 218-223°)

Dérivé semicarbazone F = 228-230°

b)Acide diméthyl-2,4 cinnamique. Cet acide a été préparé comme les dérivés semblables. F=168-169°

$C_{11}H_{12}O_2$ (176,22)	calc.%	C:74,97	H:6,86
	Tr.	C:75,10	H:6,95

I.R. ($CHCl_3$)

ν (C=C) = 1600 cm^{-1}

ν (C=O) = 1670 cm^{-1}

c) Acide diméthyl-2,4 hydrocinnamique. L'acide précédent a été réduit par l'amalgame de sodium. F=96-97°

$C_{11}H_{14}O_2$ (178,22)	calc.%	C:74,13	H:7,92
	Tr.	C:74,01	H:7,85

I.R. ($CHCl_3$)

ν (C=O) = 1698 cm^{-1}

d) Diméthyl-4,6 indanone. L'acide précédent a été cyclisé par l'acide polyphosphorique. Fcap= 118-119°

$C_{11}H_{12}O$. (162,22) calc.% C:81,44 H:8,70

Tr. C:82,00 H:8,46

I.R. ($CHCl_3$)

ν (C=O conj.) = 1702 cm^{-1}

ν (CH_2 en α C=O) = 1420 cm^{-1}

U.V.(cyclohexane)

λ max	244mμ	252,5mμ	293mμ	302mμ
log ε	4,11	4,11	3,51	3,54

e) Diméthyl-4,6 indane. L'indanone correspondante a été réduite par l'amalgame de zinc et l'acide chlorhydrique.

Eb=65-70/ 0,1mm (bain d'air)

(Litt. (40) Eb = 224-226°)

$C_{13}H_{14}$ (146,22) calc.% C:90,35 H:9,65

Tr. C:90,83 H:9,46

I.R. (Film liquide)

ν (C=C arom.) = 1605 cm^{-1}

U.V.(cyclohexane)

λ max	260mμ	270mμ	274mμ	279mμ
log ε	2,90	3,08	3,00	3,14

R.M.N.

deux singulets (2H arom.) . . . 398,5 et 404,5 c.p.s.

deux singulets (Me_2 sur noyau arom) . . 131 et 134,5 c.p.s.

Diméthyl-4,5 indane

a) Cet aldéhyde a été préparé à partir de la diméthyl-2,3 aniline. Eb= 108-110°/20mm

Dérivé semicarbazone F=222-223°

(Litt. (41) Eb=97-101/5-10mm. Semicarbazone F=221-221,5°)

b) Acide diméthyl-2,3 cinnamique. Cet acide a été préparé comme les dérivés analogues. F=194-195°

$C_{11}H_{12}O_2$ (176,22) calc.% C:74,97 H:6,86

Tr. C:74,79 H:6,81

I.R. ($CHCl_3$)

ν (C=C) = 1610 cm^{-1}

ν (C=O) = 1670 cm^{-1}

c) Diméthyl-4,5 indane. Ce dérivé a été préparé comme le diméthyl-4,6 indane à partir de l'acide diméthyl-2,3 hydrocinnamique. Eb=58-60/0,3mm (bain d'air)

(Litt. (42, 43) Eb=60-62/1,5mm)

I.R. (film liquide)

ν (C=C arom.) = 1620 cm^{-1}

γ (2H adjacents) = 804 cm^{-1}

sur benzène

U.V.(cyclohexane)

λ max	260mμ	264mμ	268,5mμ	274mμ	278mμ
log ε	2,80	2,89	3,06	2,98	3,13

R.M.N.

singulet (2H arom.) . . . . . 420 c.p.s.

deux singulets (Me_2 sur noyau arom.) . .128,5 et 133 c.p.s.

Méthylènedioxy-5,6 indane

Ce produit a été fourni par M. Nau (44).

I.R. ($CHCl_3$)

(H isolé, 1,2,4,5 tétra subst.)= 860 et 825 cm^{-1}

U.V.(cyclohexane)

λ max	232mμ	295mμ	301mμ
log ε	3,54	3,79	3,78

R.M.N.

singulet (2H arom.) . . . . . 493,5 c.p.s.

singulet (2H de fonction méthylènedioxy). . 450 c.p.s.

Diméthoxy - 5,6 indane

Ce dérivé indanique a été préparé à partir de la vanilline.

Fcap = 52-53°.

(Litt.(45) F=54°)

I.R. ($CHCl_3$)

) (C=C arom.) = 1620 cm^{-1}

) (OCH_3) = 1265 cm^{-1}

R.M.N.

singulet (2 H, arom.) . . . . . 395 c.p.s.

singulet ($(OCH_3)_2$) . . . . . 222,5 c.p.s.

Méthoxy-6 méthyl-5 indane

a) Méthoxy-7 méthyl-6 tétralone. Cette cétone a été préparée à partir de l'éther méthylique de l'ortho-crésol par succinylation puis par réduction du céto-acide et enfin par cyclisation de cet acide γ-butyrique substitué par l'acide polyphosphorique.Fcap=46°

(Litt. (46) F=46°C)

R.M.N. deux singulets (2H arom.) . . . . . 414 et 439 c.p.s.

singulet (CH_3 sur noyau arom.) . . . . 130,5 c.p.s.

singulet (OCH_3) . . . . . 230 c.p.s. (46)

Pas de doublet de triplets.

b) Hydroxyméthylène-2 méthyl-6 méthoxy-7 tétralone. Cette cétone a été préparée comme la hydroxyméthylène-2 méthyl-5 isopropyl-7 tétralone. Fcap=86°

$C_{13}H_{14}O_3$ (218,24)	calc.%	C:71,54	H:6,47
	Tr.	C:71,43	H:6,52

I.R. ($CHCl_3$)

ν (CH de CHO) = 2850 cm^{-1}

ν (C=O, α,β-éthylénique β-hydroxy) =1600 et 1575 cm^{-1}

c) Diacide de coupure. Le dérivé hydroxyméthylène a été oxydé par l'eau oxygénée alcaline. On obtient le diacide avec un rendement quantitatif F=218-220°.

$C_{12}H_{14}O_5$ (238,23)	calc.%	C:60,50	H:5,92
	Tr.	C:59,97	H:5,80

I.R. (KBr)

ν (C=O) = 1700 cm^{-1}

ν (C=O) = 1680 cm^{-1}

Méthyl-5 méthoxy-6 indanone

L'anhydride du diacide précédent a été préparé à partir de 800mg de diacide par chauffage à reflux avec l'anhydride acétique (10ml) et évaporation sous vide de l'excès d'anhydride acétique. Ensuite l'anhydride du diacide est pyrolysé en maintenant la température à 200° sous atmosphère d'azote. Après extraction et chromatographie sur alumine on obtient 200mg de la cétone. Fcap=105-106°

$C_{11}H_{12}O_2$ (176,21)	calc.%	C:74,97	H:6,86
	Tr.	C:74,87	H:6,65

I.R. ($CHCl_3$)

ν (C=O conj.) = 1678 cm^{-1}

ν (CH_2 en α C=O) = 1420 cm^{-1}

ν (OCH3) = 1265 cm^{-1}

U.V. (EtoH)

λ max	256mμ	318mμ
log ε	4,05	3,73

R.M.N.

deux singulets (2H arom.) . . . . 421 et 428 c.p.s.

singulet (CH_3 sur noyau arom.) . 134 c.p.s.

singulet (OCH_3) . . . . . 231 c.p.s.

Méthoxy-6 méthyl-5 indane

La cétone précédente a été réduite par l'amalgame de zinc et l'acide chlorhydrique (47)

I.R. ($CHCl_3$)

ν (C=C arom.) = 1620 cm^{-1}

ν (OCH3) = 1265 cm^{-1}

U.V. (cyclohexane)

λ max	276,5mμ	281,5mμ	286mμ	291,5mμ
log ε	3,37	3,49	3,51	3,46

R.M.N.

deux singulets (2H arom.) . . . . . 393,5 et 410 c.p.s.

singulet (CH_3 sur noyau arom.) . .. 124,5 c.p.s.

REFERENCES

1) J.L.SIMONSEN - J.Chem.Soc.1923, 123, 2642.

2) A.E.BRADFIELD, E.M.FRANCIS et J.L.SIMONSEN - J.Chem.Soc.1934, 188.

3) G.DUPONT, R.DULOU, P.NAFFA et G.CURISSON - Bull.Soc.Chim.1954,1075.

4) P.NAFFA et G.OURISSON - Bull.Soc.Chim.1954, 1115, 1410.

5) R.H.MOFFETT et D.ROGERS - Chem.and Ind.1953, 916.

6) T.KUBOTA et I.OGURA - Chem. and Ind. 1958, 951

7) E.J.COREY, M.OHNO, P.A.VATAKENCHERRY et R.B.MITRA - J.Amer.Chem. Soc., 1961, 83, 1251

8) W.G. WHITTLESTON - J.Amer.Chem.Soc., 1937, 59, 825

9) A.CLAUS - J.pr.Chem. 1891 (2), 43, 532

10) W.F.BEECH - J.Chem.Soc. 1954, 1299.

11) L.F.FIESER et A.M.SELIGMANN - J.Amer.Chem.Soc., 1938, 60, 170

12) W.H. PERKIN et G.TATTERSALL - J.Chem.Soc.1905, 87, 1106

13) Pl.A.PLATTNER et J.WYSS - Helv.Chem.Acta. 1940, 33, 907

14) W.v.MILLER et RHODE - Ber.1890, 23, 1887

15) J.LECOMTE - Compt.-Rend. 1937, 204, 1186, 1936, 206, 1568, 1939, 208 1636

16) C.W.YOUNG, R.B.DUVALL, et N.WRIGHT - Analyt.Chem.1951, 23, 709

17) N.B.COLTHUP - J.Opt.Soc.(America) 1950, 40, 397

18) D.H.WHIFFEN - J.Chem.Soc.1956, 1350

19) T.L.PATTON - J.Org.Chem.1962, 27, 910

20) H.DANNENBERG,C.H.DOERING et D.DANNENBERG - von Dresler z.Physiol.Chem. 1959, 317, 174

21) J.ENTEL, C.H.RUOF et H.C.HOWARD - Analyt.Chem.1953, 27, 1303

22) L.J.BELLAMY - The Infrared Spectra of Complex Molecules, 2nd Ed. John Wiley & Sons.Inc.New York 1958 p.78-79

23) D.BIQUARD - Bull.Soc.Chim.1941 (5) 8, 55

24) W.R.REMINGTON - J.Am.Chem.Soc. 1945, 67, 1839

25) G.D.HEDDEN et W.G.BROWN - J.Am.Chem.Soc.1953, 75, 3447

26) J.A.POPLE, W.G.SCHNEIDER et H.J.BERNSTEIN -"High Resolution Nuclear Magnetic Resonance"McGraw-Hill Boole Co.Inc.New York 1959

27) L.M.JACKMAN -"Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry" Pergamon Press 1959

28) W.HERZ et G.CAPLE - J.Amer.Chem.Soc.1962, 84, 3517

29) S.GOODMAN - J.N.SHOOLERY et L.F.JOHNSON - J.Amer.Chem.Soc.1959,81, 3065

30) R.ANET - J.Org.Chem. 1961, 26, 246

31) E.L.MARTIN - J.Amer.Chem.Soc.1936, 58, 1438

32) K.AUWERS et G.KEIL - Ber.1905, 38, 1695

33) A.I.VOGEL - A Text-book of Practical Organic Chemistry, Ed.Longmans, Green & C°. London 1954 page 580

34) L.F.FIESER et D.M.BROWN - J.Amer.Chem.Soc.1940, 62, 2103

35) G.DESSEIGNE-Compt.Rendu 1935,200, 466

36) H.ARNOLD - Ber.1947, 80,172 et Chem.Abstr.1958,52, P 2081

37) H.ARNOLD et W.SPIELMANN - Ber.1950, 83, 28

38) W.HERZ - J.Amer.Chem.Soc.1958, 80, 3139

39) L.E.HINKEL, E.E.AYLING et W.H.MORGAN - J.Chem.Soc.1932, 2793

40) WEISSGERBER, BRENNSTOFF Ch. 1924, 5, 208

41) C.D.SHACHLETT et H.A.SMITH - J.Amer.Chem.Soc.1953,75, 2654

42) W.HERZ et J.L.ROGERS - J.Amer.Chem.Soc.1953,75, 4498

43) B.B.ELSNER et K.J.PARKER - J.Chem.Soc.1957,592

44) R.GRANGER, PIERRE F.G.NAU, Mme J.NAU et CLAUDE FRANCOIS - Bull.Soc.Chim.1962, 496

45) W.H.MILLS et J.G.NIXON - J.Chem.Soc.1930, 2510

46) Ng.Ph.BUU-HOI, P.CAGNIANT, N.HOAN et Ng-H.KHOI - J.Org.Chem.1950, 15, 950

47) L.F.FIESER et W.C.LOTHROP - J.Amer.Chem.Soc.1936, 58, 2050

TABLE DES MATIERES

pages

INTRODUCTION 1

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I 4

Chapitre II 8

Chapitre III 9

Chapitre IV 10

Conclusion 18

PARTIE EXPERIMENTALE

Les indanes portant les groupements méthyl et isopropyl sur le noyau aromatique 20

Les indanes avec le groupement isopropyl sur le noyau alicyclique 45

REFERENCES 56

Propostions données par la Faculté
ou éventuellement, seconde Thèse :

' L'utilisation de l'acide polyphosphorique dans la chimie organique '

Strasbourg, le 20 Décembre 1962
Le Président de Thèse,

signé : R. Lombard

Vu
Strasbourg, le 20 Décembre 1962

Le Doyen,

signé : Georges Millot

Vu et permis d'imprimer
Strasbourg, le 27. 12. 1962

Le Recteur de l'Académie de Strasbourg
Président du Conseil de l'Université,

signé : J.F. ANGELLOZ